

Eötvös Loránd Tudományegyetem
Természettudományi Kar

AZ ERDÉLYI MEDVE-TÓ RÉTEGZETTSÉGÉNEK VIZSGÁLATA

TDK dolgozat

Készítette:

Jurecska Laura (környezettudomány, V. évfolyam)

Témavezetők:

Dr. Barkács Katalin (adjunktus, Analitikai Kémiai Tanszék)

Dr. Márialigeti Károly (tanszékvezető docens, Mikrobiológiai Tanszék)

2009. november

Tartalomjegyzék

Abstract	3
1. Bevezetés.....	4
2. Szakirodalmi áttekintés	4
3. Módszerek, eszközök	6
3.1. Mintavétel, helyszíni mérések.....	6
3.2. Laboratóriumi mérések	9
4. Eredmények és értékelésük	14
4.1. Vizsgálati módszer fejlesztése speciális összetételű minták TC-, TN-tartalmának meghatározására	14
4.1.1. A Multi N/C 2100S készülékkel végzett TN-kalibráció	14
4.1.2. A változó nitrogénvegyület-formák hatása a TN_b alakulására.....	16
4.1.3. TC-kalibráció a MULTI N/C 2100S készülékkel	17
4.1.4. Stabilitás-vizsgálatok (a kalibráció időállósága).....	18
4.2. Helyszínen mért adatsorok kiértékelése	19
4.3. Laboratóriumi mérések kiértékelése	23
4.4. Az általam mért adatok összevetése korábbi eredményekkel	32
4.5. Mikrobiológiai vizsgálatok eredménye	37
Összefoglalás.....	41
Irodalomjegyzék.....	42
Köszönetnyilvánítás	43
Függelék	44

Abstract

Az erdélyi Medve-tó egy igen különleges és mikrobiológiai szempontból kevésbé ismert élőhely. A tó esetében egy ritka, ráadásul egész Európában egyedi jelenség, a helioterma is megfigyelhető. A rendelkezésre álló összetétel-vizsgálatok a vízmélység függvényében nem elég részletesek, hiányosak. A tó vize igen nagy sótartalma miatt összetett mátrixnak tekinthető, ezért az egyes komponensek analízise nem oldható meg a felszíni vizekre általánosan alkalmazható szabványos rutinvizsgálatokkal.

Célom a Medve-tó vízterében a rétegzettség vizsgálata volt fizikai és kémiai paraméterek részletesebb meghatározásával. A helyszínen történt a pH, a vezetőképesség, a hőmérséklet, az oldott oxigén tartalom, a fotoszintetikusan elérhető fény, a klorofill, valamint a redoxipotenciál mérése a felszíntől 15-16 m mélységig. Több alkalommal mintát vettünk a tó vizének különböző rétegeiből. Laboratóriumban vizsgáltam a sótartalom, ezen belül egyes komponensek, így a szervesetlen nitrogén- (NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) és kénformák (S^{2-} , SO_4^{2-}), a PO_4^{3-} , valamint a vas koncentrációinak alakulását. A felsorolt ionformák meghatározására fotometriás módszert alkalmaztam, kivéve a szulfid mérését melyet titrálással határoztam meg. A lúgosság és esetenként az összes keménység és a kloridion kimutatását mikrotitrimetriás módszerekkel végeztem. Az összes szerves szén (TOC) valamint az összes nitrogénvegyület tartalom (TN) meghatározására MULTI N/C típusú TC/TN mérő készüléket használtam.

Vizsgálataim alátámasztották a Medve-tó hőmérsékleti, szalinitási rétegzettségéről eddig meglévő ismereteket, egyben kibővítették azokat a szervesetlen ionformákra, valamint a szervesanyag-tartalomra vonatkozó adatokkal. Különösen figyelmet érdemlő a 3 méteres mélységnél tapasztalható jelentős komponensdúsulás. Egyes komponensek koncentrációja ennél a mélységnél maximumot mutat, míg mások telítési görbe szerint változnak a vízmélységgel. A vízrétegek között általam kimutatott eltérések elősegítik az egyes rétegekben élő mikroszervezetek felderítését. A tó mikrobiológiai szempontból is jellegzetes rétegzettséget mutat, amit a minták eddig elvégzett denaturáló gradiens gélelektroforézis (DGGE) vizsgálatai jól tükröznek.

1. Bevezetés

Az erdélyi Medve-tó egy igen különleges és mikrobiológiai szempontból kevésbé ismert élőhely. Az eltérő sótartalmú vizek rétegződése révén a tó esetében egy ritka jelenség, a heliotermitia figyelhető meg. Az eddigi vizsgálatok eredményeként rendelkezésre állnak adatok a tó vizének összetételére vonatkozóan, de ezek az adatsorok nem elég részletesek, hiányosak. Célom a rétegzettség vizsgálata volt az erdélyi Medve-tó vízterében, fizikai és kémiai paraméterek, valamint a mikrobiológiai jellemzők részletesebb meghatározásával. A tó vize igen nagy sótartalma miatt összetett mátrixnak tekinthető, az egyes komponensek analízise nem oldható meg felszíni vizekre általánosan alkalmazható szabványos rutinvizsgálatokkal. Ezért feladatom volt olyan meghatározási módszerek kiválasztása és megfelelő módosítása is, amelyek a fizikai-kémiai paraméterek mérésére ebben a közegben alkalmasak.

2. Szakirodalmi áttekintés

A heliotermitia jelensége sós tavak esetében jön létre, ha a tóba ömlő patakok és a csapadékvíz néhány centiméter vastagságú édesvízréteget hoz létre a felszínen, amely nem süllyed le, mert sűrűsége kisebb, mint az alatta lévő sós vízé. Az ilyen tavak vize a napsütés hatására nagy hőmérsékletre melegszik fel. A kisebb sűrűségű édesvíz üvegházhatást hoz létre, meggátolja a sós víz felszínre jutását és lehűlését.

A legtöbb kontinensen találtak heliotermitikus tavakat: mintegy harmincat írtak le eddig. Európában egyedül Romániában, a Medve-tóban fordul elő a heliotermitia jelensége. A heliotermitikus tóban eddig mért legnagyobb hőmérséklet $96\text{ }^{\circ}\text{C}$ volt, melyet az izraeli Sedom környékén mutattak ki egy $0,8\text{ m}$ mély, mesterséges tóban. A legszélsőségesebb körülmények között található ilyen típusú tó a Vanda-tó az Antarktiszon, melynek maximális hőmérséklete 25°C , ezt állandóan jég borítja. Az algériai Meggarine-tó fenekén, 2 méter mélyen a víz és a sókristályok 10°C -kal melegebbek a felszínen mért $15,5^{\circ}\text{C}$ -nál. Heliotermitikus tó az Ugandában található Mahega és a washingtoni Hot Lake is. Az arizonai Red Pond esetében azonban pl. a sűrűségben tapasztalható rétegződés csak átmeneti. (HAMMER, U.)

A Medve-tó keletkezését 1875-79 közé teszik, a tó vizének kémiai analízise során megállapították, hogy a sótartalom jórészt nátrium-kloridból áll: 1000 gramm vízben összesen $233,74\text{ gramm}$ szárazanyagot találtak, melyből $231,52\text{ gramm}$ nátrium-klorid. A következő ionok jelenlétét mutatták ki: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Br^{-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} . (LENGYEL B.)

1901-ben már a tó több pontján folytattak hőmérséklet, sűrűség és sókoncentráció vizsgálatokat. A mérések alapján arra a következtetésre jutottak, hogy a tó vizének hőmérsékletében 1,32 méteres mélységben tapasztalható maximum nem lehet termális eredetű. A feltételezést egy, a Medve-tótól nem messze található „kis sóstó” vizsgálatával is igazolták. A „három-négy lépésnyi átmérőjű” és kb. 40 cm mély meleg vizű sós tavat lecsapolták és sem termálvíz-forrást nem találtak, sem a talaj hőmérsékletében nem tapasztaltak eltérést a környező területekhez képest, felfedezték, hogy a tó vizének felmelegedése szoláris eredetű. (KALECSINSZKY S.)

A sós tavak vizsgálatára alkalmazott analitikai módszerekre számos példát találunk a szakirodalomban: kelet-ausztriai sekély sós tavak geokémiai vizsgálata során a keménység meghatározására sav-bázis titrálást alkalmaztak, a klorid- és szulfát ionok mérésére pedig ionkromatográfiás módszereket használtak. (STOJANOVIC, A.)

Hidrogén-szulfid termelődését is vizsgálták egy kaliforniai Salton Sea nevű sekély, sós tóban. A szulfát ionra nézve nagy koncentrációjú és nagy vízhőmérsékletű tóban adottak a körülmények ahhoz, hogy hidrogén-szulfid képződjön. A vízoszlop vizsgálatára - a helyszíni méréseink során általunk használt mérőszondához hasonló - Hydrolab Sonde 4a-t alkalmazták. (REESE, B. K.) A nitrit-, a nitrát- és a szulfidion szimultán meghatározására anionkromatográfiás elválasztást/ultraibolya detektálást alkalmazó kombinált módszert dolgoztak ki, amely sótartalmú minták esetében is alkalmazható és nincs szükség Cd/Cu redukcióra továbbá a módszer nagy szulfidkoncentrációk mellett is alkalmazható (ROZAN, T. F.)

A nyugat-ausztráliai Wollumboola tóban zajló hidrogén-szulfid keletkezés vizsgálatánál a szulfátion koncentrációjának meghatározására turbidimetriás módszert alkalmaztak, melyhez sósavat és bárium-klorid tartalmú zselatint használtak reagensként. A kloridion mérése argentometriás titrálással történt $K_2Cr_2O_4$ indikátor mellett. (MURRAY, E. és HEGGIE, D.)

Két chilei savas kémhatású sós tó vízkémiai vizsgálata során a klorid- és szulfátion meghatározására ionkromatográfiát alkalmaztak. A nitrogénvegyületformák közül a nitrát meghatározására Cd redukciós módszert, a nitrit mérésére az általam is használt diazotáláson alapuló eljárást, az ammóniumion vizsgálatára Nessler-módszert alkalmaztak ausztráliai sós tavak limnológiai kutatásánál. (RISACHER, F.)

A nagy sótartalmú minták (nagy a szulfát-, nitrát-, foszfát- és kloridion koncentráció) TOC koncentrációjának visszanyerésére végeztek vizsgálatokat kálium-hidrogén-ftalát modellvegyülettel és azt tapasztalták, hogy a visszanyerés közel 100%-os volt (FÖRSTER, S.)

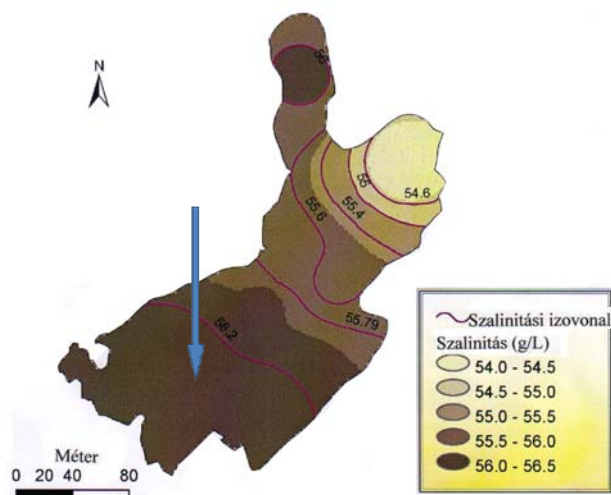
3. Módszerek, eszközök

3.1. Mintavétel, helyszíni mérések



1. ábra A Medve-tó 2009. júliusában

A Medve-tavat (*1. ábra*) kezdetben Illyés-tónak hívták, 1910-től viseli jelenlegi nevét, melyet onnan kapott, hogy alakja egy kiterített medvebőrhez hasonlít. A tó hossza mintegy 300 méter, szélessége kb. 200 méter. A tó legnagyobb mélysége 18 méter. SÁNDOR M. CS. szerint a Medve-tó függőleges rétegzettségét tekintve 3 zónára osztható: a felső zóna egy édesvízi réteg, mely az Aranyos- és Toplica-patakok beömlése révén jön létre, alatta található egy sűrűségi gradienssel rendelkező réteg, legalul pedig egy nagy sótartalmú, homogén réteg található.



2. ábra A térkép a tó felszínének szalinitását mutatja, a kék nyíl a tó legmélyebb pontját jelöli (2009. évi mintavételi hely). (forrás: ALEXE)

A tó vizéből öt alkalommal vettünk mintát (2009. március és október között, a pontos időpontok a 11. ábra jelmagyarázatában láthatók), a következő mélységeket mintáztuk: 0,5; 2; 3-3,5; 8; 15 méter. A mélységi vízmintákat szivattyúval hoztuk felszínre. A laboratóriumba szállítandó minták egyik csoportjánál az üvegeket légmentesen lezártuk, a másik csoport esetén tartósító vegyszert alkalmaztunk (140 ml mintához 2 ml 40%-os NaOH-oldatot és 2 ml 10%-os cink-, illetve kadmium-acetát oldatot), ezeket a tárolóedényeket is buborékmentesen zártuk le. A tartósított mintákat használtam a szabad és kötött szulfidtartalom meghatározásához, az összes többi komponenst a másik mintasorból vizsgáltam. (MSZ 12749)

A helyszíni vizsgálatokat egy HydroLab gyártmányú DataSonde 4 nevű szondával végeztük. A műszert a terepi használat előtt a laboratóriumban kalibráltam a gépkönyvben foglaltaknak megfelelően. A *pH kalibrációt* ismert pH-jú pufferoldatok segítségével végeztem. (Az egyik puffer pH-ja 7,2, a másik pedig a mérendő közeg pH-jához igazodva 4,0.) A *redoxipotenciál kalibrálásához* kinon és hidrokinon 1:1 arányú elegyét, azaz kinhidront használtam, az előbb említett pH-jú oldatok 500 ml-éhez 4 g kinhidront adtam, majd a hőmérséklet ismeretében kiszámítottam az adott oldat redoxipotenciálját és a készüléket erre az értékre kalibráltam. A *vezetőképesség kalibrációjához* 0,1 N kálium-klorid oldatot használtam (ennek vezetőképessége 12,90 mS/cm). Az *oldott oxigén-kalibrációt* a következőképpen végeztem: a szondát úgy rögzítettem, hogy az érzékelők felfelé álljanak, ezután az érzékelők tartóedényét csapvízzel feltöltöttem, úgy, hogy a víz éppen elérje az oldott oxigén (DO) membrán rögzítéséhez használt O-gyűrű magasságát. Ezután szálmentes ruhadarabbal letöröltem a membránt, majd a kijelzőn olvasható érték stabilizálódása után megadtam az aktuális

barometrikus nyomást Hgmm-ben és beállítottam az oxigénnel telített víz aktuális oxigéntartalmára a készülék által kijelzett értéket. Az oldott oxigén kalibráció helyességét nátrium-szulfittal is ellenőriztem. A vegyszerből kb. 1 grammot az érzékelők tartóedényébe öntött vízben feloldottam, amennyiben a készülék által mutatott DO-érték 0 mg/L közelébe csökkent, a kalibráció megfelelő volt. A műszer segítségével a kalibrációnál már említett komponenseken kívül vizsgáltam a hőmérséklet, a klorofill koncentráció, valamint a fotoszintézis számára elérhető sugárzás (PAR, Photosynthetically Available Radiation) alakulását a felszíntől 15-16 m mélységig.



3. ábra A mintavétel során készített fényképek



4. ábra A helyszíni mérések során használt DataSonde 4 nevű mérőszonda

3.2. Laboratóriumi mérések

Laboratóriumban vizsgáltam a sűrűség, sótartalom, ezen belül egyes komponensek, így a pH, a szervesetlen nitrogén- és kénformák, a reaktív foszfát, a kloridion, valamint a vas koncentráció alakulását. Mértém továbbá a szervesetlen szén (IC), az összes szerves szén (TOC) valamint az összes nitrogénvegyület tartalmát (TN). Meghatároztam a lúgosságot, az összes keménységet is.

A **pH értékét** elektrokémiai módszerrel Radelkis OP-264 típusú pH-mérővel határoztam meg.

A **sótartalom meghatározásához először** szárítószekrényben tömegállandóságig szárítottam a mintát (105°C-on), majd 600°C-on, kemencében izzítottam. Az így kapott maradékanyag tartalom megegyezik a minta sótartalmával.

A **lúgosság** értékét mikrotitrimetriás módszerrel mértém, a mintát sósav mérőoldattal titráltam metilvörös-brómkrezolzöld keverékindikátor mellett. A hidrogénkarbonátion koncentrációját a lúgosság értékéből számítottam. (MSZ 448-11) A **szervesetlen szén (IC)** értékét a hidrogénkarbonát koncentrációjából számítással határoztam meg, illetve esetenként a Multi N/C 2100S TC-TN mérő készülékkel is ellenőriztem.

Az **összes keménység** megállapítására mikrotitrimetriás módszert alkalmaztam, a komplexometriás mérés során EDTA mérőoldatot és erikrómfekete-T indikátort használtam. (MSZ 448-21)

A **kloridion** koncentrációjának mérése is mikrotitrimetriás módszerrel történt: kálium-kromát indikátor jelenlétében ezüst-nitráttal végeztem a meghatározást. (MSZ 448-15)

A **szulfátion** koncentrációját bárium-kloriddal képzett fehér bárium-szulfát csapadék formájában fényelnyelés alapján fotométerrel határoztam meg. A pH-beállításához citromsavat használtam, a minták abszorbanciáját (450 nm-en) a velük megegyező sótartalmú vakhoz képest mértém. (MSZ 12750-16)

A **szulfidion** koncentrációját nátrium-hidroxiddal és cink-, illetve kadmium-acetáttal tartósított mintákból határoztam meg. A szulfidot sósavval szabadítottam fel és jodometriás módszerrel határoztam meg, nátrium-tioszulfát mérőoldattal, keményítő indikátor jelenlétében. (MSZ 12750-14)

Az ammónium-, nitrit-, nitrát- és foszfátionok mérésénél a szulfidionok jelenléte (kénhidrogén és kötött szulfidok) zavar, ezért a mintákat ezen mérések előtt szulfidmentesítettem, azaz sósavval savanyítottam úgy, hogy a pH értéke 1-re csökkenjen és a mintákat 30 percen át

levegőztettem a szulfidtartalom kénhidrogén formában történő teljes eltávolításához (A levegőztetéshez sűrített levegőt használtam, ezt engedtem át a savazott mintát tartalmazó gázmosón, a műveletet vegyifülkében végeztem el). Az ammóniumion esetén a kimutatáshoz használt színreakció előtt a mintát semlegesítettem NaOH-dal, a többi esetben közvetlenül a savanyított mintát használtam.



5. ábra Kolloidális kénkiválás

(bal oldalon: levegővel érintkezett minta, jobb oldalon: légmentesen lezárt minta)

Tekintve, hogy a vízrétegek sótartalma jelentősen eltérő volt, ami befolyásolta az abszorbancia méréseket (eltérő meredekségű kalibráló összefüggéseket eredményezve), a színreakciókkal mérendő komponensek esetében minden komponensre vonatkozóan elkészítettem az eltérő, adott sótartalmakhoz, mint mátrixhoz tartozóan érvényes kalibráló görbét, továbbá minden esetben a megfelelő sótartalmú vakmintát alkalmazva végeztem el az egyes rétegekből származó minták adott reakciót követően mutatott fényelnyelésének mérését.

Az **ammónium ion** meghatározása fotometriás módszerrel történt. A minták abszorbanciáját (655 nm-en) a velük megegyező sótartalmú vakhoz képest mértem. (A mintából felszabadított ammóniát katalizátor jelenlétében oxidálószerrel és fenolszármazékkal reagáltattam, a keletkező kék színű indofenol színintenzitását mértem.) (MSZ ISO 7150-1)



6. ábra Szulfid zavaró hatása ammónia mérésénél

(bal oldalon: eredeti minta + ammónium reagens, jobb oldalon: savazott minta + ammónium reagens)

A **nitrition** meghatározása is fotometriás módszerrel történt, a minták abszorbanciáját (540 nm-en) a velük megegyező sótartalmú vakhoz képest mértem. (A mérés elve: savas közegben a nitrition diazotálja a szulfanil-amidot, a keletkező diazónium-só N-1-naftil-etilén-diaminnal piros azoszínezékké kapcsolódik.) (MSZ 448-12)

A minta **nitrátion**-tartalmának meghatározására számos módszert kipróbáltam. A szakirodalomban az önabszorpciós és színreakción alapuló spektrofotometriás eljárások, az ionszelektív elektród és ionkromatográfia fordul elő, mint nitrátion meghatározására alkalmas módszer. Ionkromatográfias eljárás nem állt rendelkezésemre. A Medve-tóból származó minták nitrátion koncentrációjának mérésénél az ionszelektív elektróddal való analízis pedig azért nem alkalmazható, mert a nagy sótartalom miatt számos nehezen vagy nem kiküszöbölhető, zavaró hatással számolni kell: a nitrit-, a szulfid-, a klorid-, a foszfát-, a hidrogénkarbonát- és a szulfátion egyaránt zavarják a mérést.

A reagens nélküli fotometriás eljárás elméleti alapja az, hogy a nitrátionok UV-tartományban (220 nm-en) specifikus abszorpciót mutatnak (ASTM 4500 NO₃-NITROGEN B). Ez a módszer azonban az általam vizsgált összetett mátrixban nem adott megbízható, csak tájékoztató eredményt, mivel a mintának egyéb komponensei is elnyelést mutattak az ultraibolya-tartományban. A kis nitrátion koncentrációjú mintákban ezt az additív, több egyéb

komponens okozta abszorbanciát a nitráttartalom tekintetében csak jelentős hibával számolva lehetett figyelembe venni.

A kadmium töltetű oszlopot alkalmazó redukáló eljárás (ASTM 4500 NO₃-NITROGEN E) során a nitrátionokat nitritté redukálva vizsgáltam. A nagy sótartalmú mintákban a kis nitrátion koncentráció azonban nem volt ezzel az eljárással sem megbízhatóan meghatározható, mivel ennél a módszernél a minta pufferrel történő hígítására, azaz az eleve kis nitráttartalom további csökkentésére volt szükség.

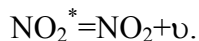
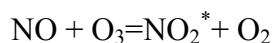
A **foszfátiont** fotometriás módszerrel vizsgáltam. A mérés során a reaktív foszfáttartalmat mértem, melyet ammónium-molibdenáttal és kálium-antimonil-tartaráttal heteropolisavvá alakítottam, utóbbi aszkorbinsavas redukció után kék színű vegyületté alakult, ezt mértem fotometriásan. A minták abszorbanciáját (890nm-en) a velük megegyező sótartalmú vakhoz képest határoztam meg. (MSZ 12750-17)

A vasat fotometriás módszerrel mértem, a minták abszorbanciáját (510nm-en) a velük megegyező sótartalmú vakhoz képest mértem. A mérés elvi alapját az adja, hogy a Fe(II)-ionok 1,10-fenantrolinnal vörös színű komplexet képeznek. A mintában lévő összes vasat Fe(II) formává alakítva mértem.

Az összes szerves szén (TOC) és a szervesetlen szén (IC) a Multi N/C 2100S nevű készülékkel határoztam meg az MSZ EN 1484:1998 előírása szerint. A TN_b (total bounded nitrogen = összes kötött nitrogén) összegparamétert szintén ezzel a nagyműszerrel vizsgáltam az MSZ EN 12260:2004 előírásának megfelelően. (A készülék felépítését ld. a 7. ábrán.) Az IC értékét készüléken belül, a mintához adagolt 10%-os foszforsavval történő szén-dioxid felszabadítás útján határoztam meg, a keletkező szén-dioxidot infravörös módszerrel detektálja a készülék. A TOC értéke különbségképzéssel adódik: TC - IC = TOC. A TC és TN_b paraméterek meghatározásakor a készülékbe injektált minta egy katalizátorral töltött égetőcsőbe kerül, ahol 950 °C-on, 5.5-ös tisztaságú oxigén atmoszférában termokatalitikus reakció során elég. A következő egyenleteknek megfelelően szén-dioxid és nitrogén-oxidok keletkeznek (az R széntartalmú vegyületrészt jelöl):



A készülék szimultán méri a TN_b és TC paramétereket. Az égetés során keletkezett nitrogén-oxidokat nitrogén-monoxiddá alakítja a készülék, majd ózonnal reagáltatja a következő reakcióegyenleteknek megfelelően:



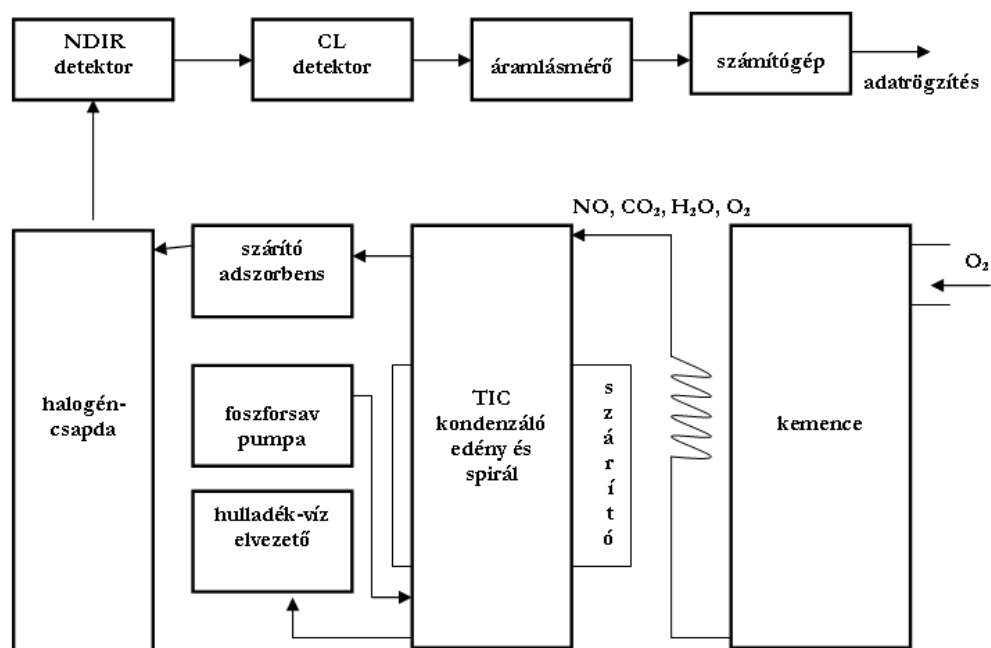
(*: gerjesztett vegyületforma; ν : kibocsátott fény)

A detektálás kemilumineszcenciás módszerrel (CL detektorral) történik. A méréstartomány 0,1-200 mg/L N-re nézve, a meghatározási határ 100 μ g/L N, illetve 0,1-30000 mg C/L meghatározási határ 100 μ g/L TOC.

Az összegparaméterek (TOC és TN_b) mérésének előnye, hogy nagyszámú egyedi anyag közös tulajdonsága alapján határozzuk meg, gyors állapotbecslésre adnak lehetőséget, egyedi anyagok nagy munka- és költségigényű elemzésének megtakarítását teszik lehetővé.

A MULTI N/C 2100S készülék kedvező tulajdonsága, hogy gyors eredményt szolgáltat (egy mérés időigénye: 3-5 perc), és az ún. VITA- módszerrel dolgozik. A VITA módszer - melynek lényege a retenciós időhöz csatolt, stabil gázáramlási sebességre vonatkoztatott integrálás - jól reprodukálható analitikai eredményt biztosít, nincs szükség gyakori kalibrációs mérés elvégzésére.

A Medve-tóból származó minták TOC mérései esetében alkalmaztam a MULTI N/C 2100 S készülék egy speciális funkcióját, nagytisztaságú oxigénnel kiűztem az előzőleg sósavval 2-es pH-júra savanyított minta szerves szén tartalmát. Erre az eljárásra azért volt szükség, mert a nagy sótartalom miatt a tó vizének szerves szén tartalma mellett viszonylag kis szerves szén tartalom a különbségképzést alkalmazó kétcsatornás módszerrel nem elég pontosan mérhető.



7. ábra A Multi N/C 2100S nevű TC/TN mérő készülék elvi felépítése

4. Eredmények és értékelésük

4.1. Vizsgálati módszer fejlesztése speciális összetételű minták TC-, TN-tartalmának meghatározására

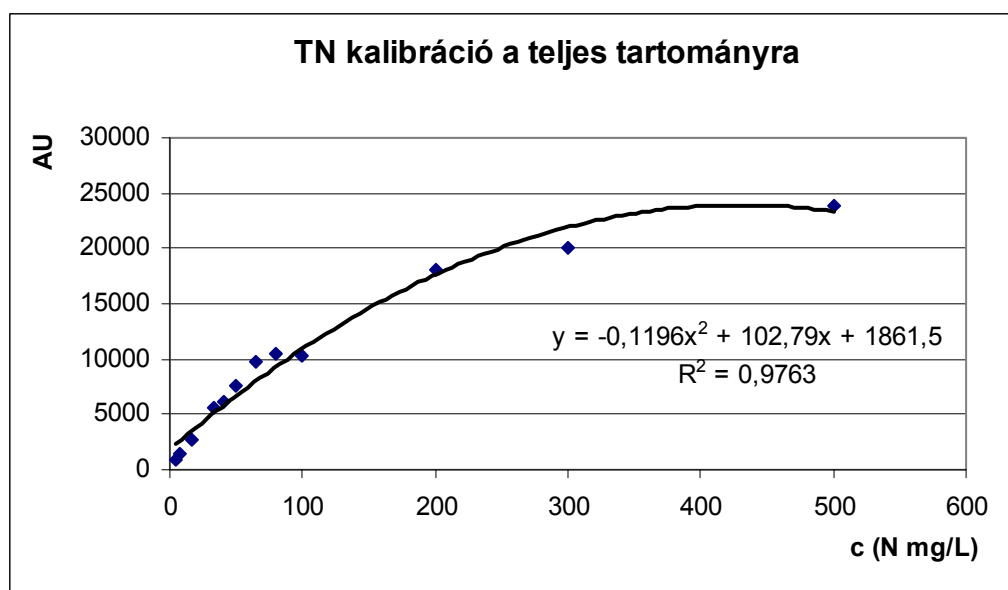
4.1.1. A Multi N/C 2100S készülékkel végzett TN-kalibráció

A Multi N/C 2100S készülék esetében csak időnként van szükség kalibrációra, a készülék ugyanis hosszú ideig megőrzi a stabilitását. (A gyártó 6 hónapot jelölt meg a kalibráció érvényességére.)

Folyadék minták esetén különböző koncentrációjú standard oldatok azonos mennyiségének injektálásával (koncentrációfüggő kalibráció) vagy adott koncentrációjú standard oldat változó térfogatának mérésével (térfogatfüggő kalibráció) valósítható meg a kalibrálás ezzel a készülékkel. A készülékhez alkalmazható mintatérfogat: 50-500 µl között változtatható. A kalibrációhoz a vonatkozó szabvány által előírt nagytisztaságú vegyszereket alkalmaztam: a nitrogéntartalom méréséhez ammónium-szulfát és kálium-nitrát keverékét, valamint nikotinsavat, szervesetlen szénvegyületként nátrium-karbonát és nátrium-hidrogénkarbonát

keverékét, szerves szénvegyületként pedig kálium-hidrogén-ftalátot. A kalibrációs méréseknél a felsorolt vegyszerekből, ill. megfelelő arányú keverékeikből készítettem törzsoldatokat és abból hígítással állítottam elő a kívánt oldatkonzentrációt, azaz a kalibráláshoz különböző koncentrációjú, de azonos térfogatú mintákat injektáltam a készülékbe.

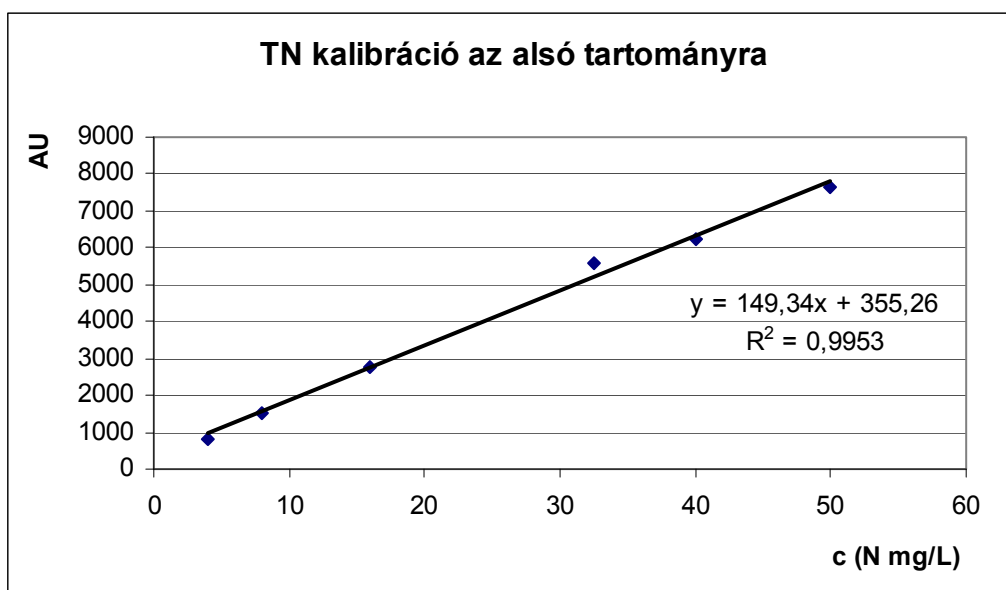
A korábbi mérések azt igazolták, hogy a TN meghatározása esetén (állandó mintatérfogat mellett) változik a kimutatás érzékenysége a koncentráció növekedésével. A mérés pontossága attól függ, hogy a tartomány egészére vonatkozó kalibrációs összefüggést használunk vagy a méréstartomány egyes szakaszaira külön-külön kalibrációs összefüggést határozzunk-e meg. Azt állapítottam meg a kalibráló vizsgálatok során, hogy 1000 mg/L-es koncentráció közelében már jelentős az érzékenység csökkenése, kevésbé meredek a koncentráció - intenzitás (AU) összefüggést leíró görbe. (A készülék emittált fény intenzitás értékeit ad meg a mérésidő függvényében, AU egységekben.) Ezt mutatja be az általam meghatározott, a teljes méréstartományt átfedő TN-kalibrációs görbe (8. ábra).



8. ábra TN kalibráció a teljes méréstartományra

Látható, hogy adott koncentráció különbségre egyre kisebb beütésszám (emittált fényintenzitás egység) jut, vagyis egyre érzéketlenebbé válik a készülék a minták TN koncentrációjának adott érték feletti meghatározásakor. Az érzékenység csökkenést a CLD-detektor sajátosságaival magyarázhatjuk.

Ennek ismeretében készítettem el a koncentráció intervallumokra bontott kalibrációs görbéket, melyek közül az alsó méréstartományra vonatkozót tüntettem fel itt (9. ábra), mivel az általam vizsgált minták TN koncentrációi ebbe a tartományba estek.



9. ábra TN kalibráció az alsó méréstartományra (0-8000 AU)

4.1.2 A változó nitrogénvegyület-formák hatása a TN_b alakulására

A készülék leírásában a forgalmazó a TN_b adatok vegyületfüggő meghatározására utal, a CLD detektor esetén átlagosan a minták nitrogén-vegyületeinek 80%-os szintű kimutathatóságát említi. Méréseket végeztem ezért annak megállapítására, hogy mennyire közelíti a valós értékeket, illetve, hogy az összes nitrogén koncentráció adat függ-e a vizsgálandó mintáimban előforduló nitrogénvegyület-formáktól. Az egyes nitrogén-tartalmú vegyületek azonos nitrogén koncentrációjú oldataira kapott értékeket tüntettem fel az *1. táblázatban*. A mért adatokból megállapítottam, hogy a mért TN_b adat olyan nitrogénvegyületek esetén is, mint a rodanid- vagy cianidion tartalmúak, a készülékkel biztosítható 4%-os relatív szórásintervallumon belül marad, tehát a minták összes nitrogéntartalmának mérhetősége az általam mérték alapján gyakorlatilag teljes volt (98% átlagosan a mért és készülékbe juttatott nitrogéntartalom aránya), és nem bizonyult vegyületfüggőnek.

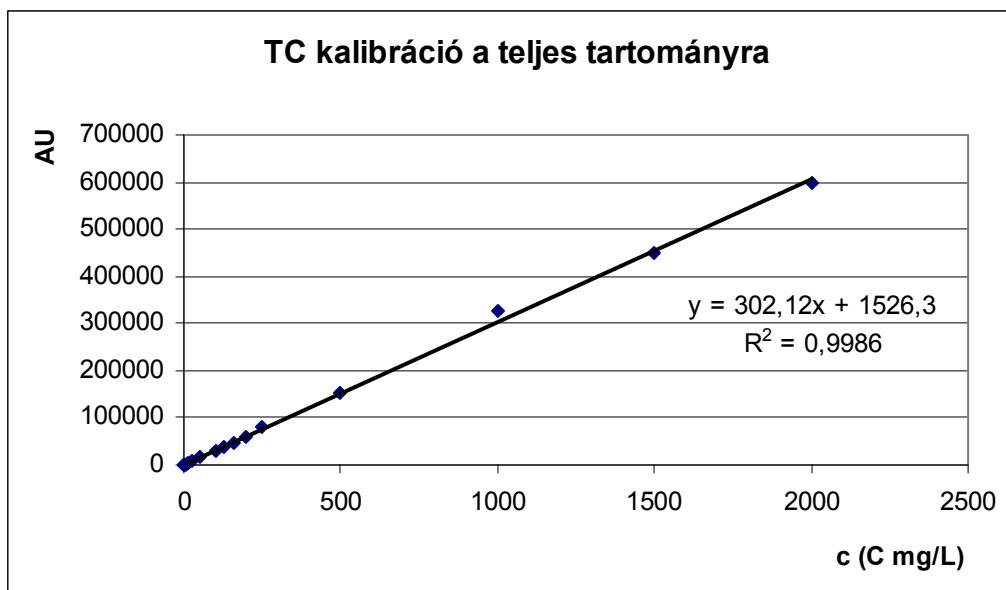
vegyület	mért TN (µg/L)	SD (µg/L)	RSD %
KSCN	9730	203	2,08
KCN	9600	86	0,90
NaNO ₃	9750	142	1,45
NH ₄ Cl	9740	10	0,10
NH ₄ NO ₃	10140	40	0,40
(NH ₄) ₂ SO ₄ +KNO ₃	9960	42	0,42
szerves N (o-fenantrolin-hidroklorid)	9750	144	1,47
átlag	9810	95	0,97

1. táblázat Különböző nitrogénvegyületek azonos (10 mg/L) TN_b tartalmú oldataira mért összes nitrogén koncentrációk, ezek szórása (SD) és relatív szórása (RSD%) (n=3)

4.1.3 TC-kalibráció a MULTI N/C 2100S készülékkel

Kutató csoportunk tagjai azt tapasztalták, hogy a készülékre megadott 30000 ppm-es felső méréshatár csak 500 µl-nél kisebb mintatérfogat esetén teljesíthető. Az alkalmazható legkisebb mintatérfogat, azaz 50 µl minta injektálásával viszont 50000 ppm-ig is növelhető a felső méréshatár. A tapasztalatok azt mutatják, hogy ismeretlen mintára csak akkor kapunk megbízható és pontos adatot, ha a mintára mért intenzitás adatnak megfelelő méréstartományt választjuk ki, ennek oka a készülék többcsatornás NDIR-detektorának működési sajátosságaiban keresendő. (A készülék a széntartalom mérésekor fényelnyelés, azaz abszorbancia értékeket ad meg a mérésidő függvényében, AU egységekben.)

Kísérleti munkám során elkészítettem egy – a készülék teljes méréstartományát átfogó – TC – kalibrációt (10. ábra). Az oldatkoncentrációt változtató kalibrációs módszert választottam, a bejuttatott mintatérfogat azonos, minden esetben 500 µl volt.



10. ábra TC kalibráció a teljes kalibrációs méréstartományra

Az általam vizsgált minták esetén alkalmazott kalibrációs részösszefüggést a mellékletben, a 24. ábrán tüntettem fel.

4.1.4. Stabilitás-vizsgálatok (a kalibráció időállósága)

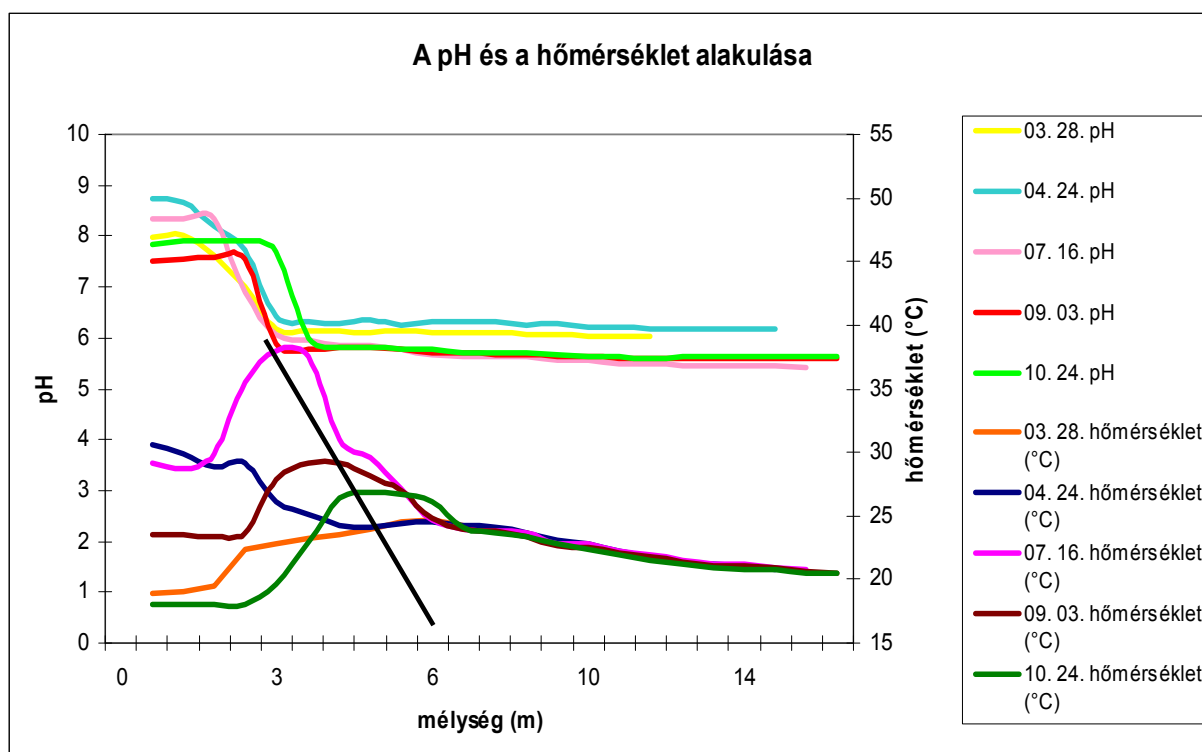
A kalibrációk hosszabb távú alkalmazhatóságát, a készülék TC és TN mérésének stabilitását rendszeresen ellenőriztem egy ún. napi faktor mérésével. Ez a különböző mérési napokon mindig ugyanazon standard minta TC és TN tartalmának meghatározását jelentette. Ez a stabilitásvizsgálatokhoz használt oldat egy 100 mg/L TOC-t és 10 mg/L TN-t együttesen tartalmazó standard volt, ahol a TOC-tartalmat kálium-hidrogén-ftalát adta, a TN-tartalom pedig ammónium-szulfát – kálium-nitrát N-re nézve 1:1 arányú keverékéből származott. (Az injektált térfogat 500 µl volt.) A készülék gyártója 2%-os hibasávot adott meg mindkét paraméter esetén a VITA módszerrel elérhető hosszabb távú (6 hónap időtartamú) kalibráció ismétlése nélküli mérési hibára. Az általam mért napi faktor adatokból a vizsgálati időszak elején és végén nyert adatokat mutatom be a 2. táblázatban. Méréseim összességében azt mutatták, hogy a keverék standardre kapott adatok a készüléket forgalmazó által megadott értéket kissé meghaladó, közel 4%-os konfidencia intervallumon belül alakultak a kísérlet 7 hónapnyi időtartama alatt mindkét vizsgált komponens esetén.

	100 mg/L TC	10 mg/L TN
2009. május	31040	2078
	30960	2155
	31690	2098
2009. november	28920	1980
	29280	2104
	29200	2009
átlag (AU)	30182	2071
SD (AU)	1182	65
RSD%	3,92	3,13

2. táblázat 100 mg/L TC-t és 10 mg/L TN-t tartalmazó oldatok beütésszámának változása a mintavételi időszakban

4.2. Helyszínen mért adatsorok kiértékelése

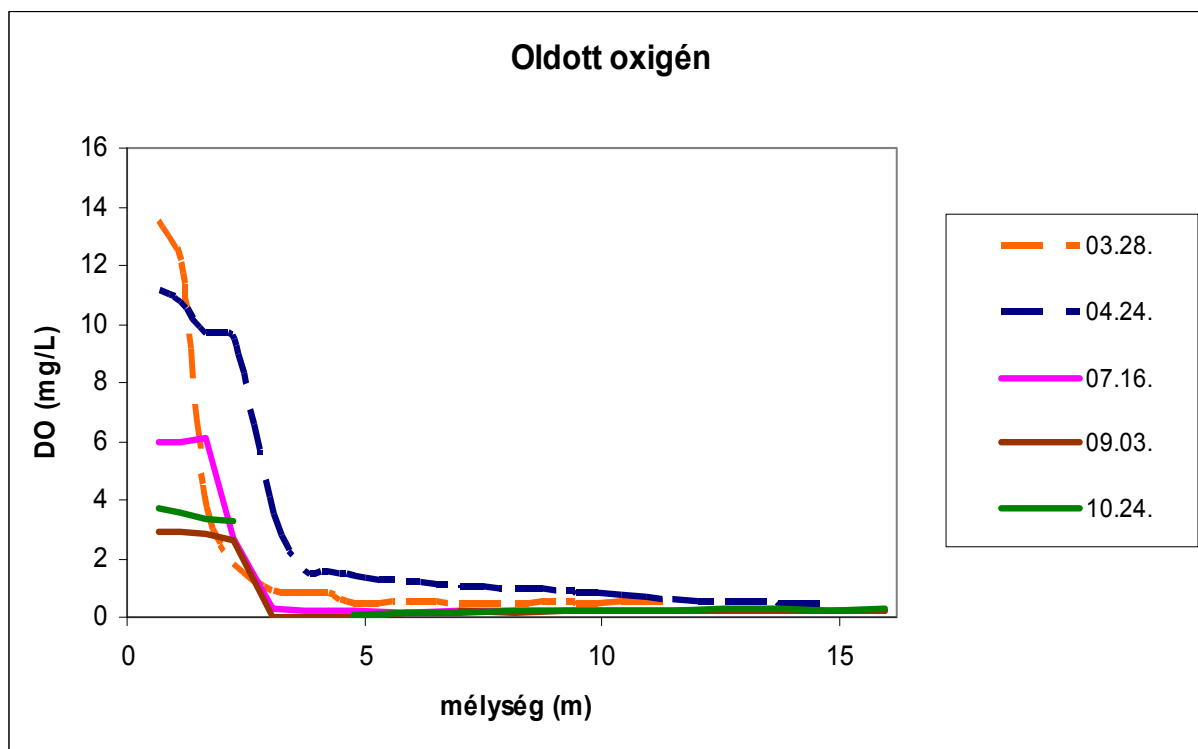
A következő grafikonok a különböző időpontokban végzett helyszíni mérések adatait tartalmazzák paraméterenkénti bontásban. A július 17.-i és a szeptember 3.-i napokon két-két mintavétel zajlott azzal a céllal, hogy megvizsgáljuk vajon a fürdőzés hatása megmutatkozik-e valamely fizikai-kémiai paraméter alakulásában. A függelékben található 25., 26. ábrákon a júliusi 17.-i délelőtti (reggel 8 óra tájban) és délutáni (12 óra körüli) mintavétel során mért adatokat ábrázoltam. Ugyanezen függelékben táblázatosan feltüntettem (9. táblázat) a délelőtti és délutáni mintavételből származó minták laboratóriumban meghatározott komponenseinek koncentráció adatait is. A grafikonokon és a táblázatban az látható, hogy csekély eltérések vannak csak az egyes paraméterek alakulásában. A továbbiakban azonban a dolgozatban szereplő minden ábrán és táblázatban az adott mintázási naphoz kapcsolódó délelőtti mintavétel adatait tüntettem fel, vagyis a fürdőzés által aktuálisan nem zavart állapotot ábrázoltam, hogy az évszakosan esetleg változó napközi tóvízhasználatból eredő kisebb minőségi eltéréseket ne vonjam be az adatösszehasonlító értékelésbe.



11. ábra A pH és a hőmérséklet alakulása a mélység függvényében az egyes mintavételi időpontokban

A 11. ábrán pH és a hőmérséklet alakulását tüntettem fel a mélység függvényében az egyes mintavételi időpontokra. A pH alakulásában a vizsgálati időponttól függetlenül egyértelmű törés látszik a 3 méteres mélység közelében. A tó felső vízrétege (3 m felett) enyhén lúgos kémhatású (a legnagyobb mért pH érték: 8,37), az alsó réteg (3 m alatt) enyhén savas kémhatású (a legkisebb mért pH érték: 5,43).

A hőmérséklet alakulásában a nyári és őszi mintavételek esetében (július, szeptember, október) maximumértéket figyeltem meg a 3-5 méteres mélységnél, ez a maximum egyre mélyebbre tolódott az egymást követő mintavételek alkalmával. A felszíni hőmérséklet az évszakoknak megfelelő várakozás szerint alakult, hiszen erre a légköri hőmérséklet van jelentős befolyással, illetve a befolyó vizek hőmérséklete. Kb. 7 méteres mélységtől a hőmérsékleti értékek az évszaktól függetlenül stabilak voltak és enyhén csökkenő trendet mutattak a 16 méteres mélységig.



12. ábra Az oldott oxigén koncentrációjának alakulása a mélység függvényében az egyes mintavételi időpontokban

(a szaggatott vonallal ábrázolt adatsorok esetében a szonda nem megfelelő működése miatt az adatsor abszolút értékeit nem tekintem megbízhatónak, csupán azok trendjét)

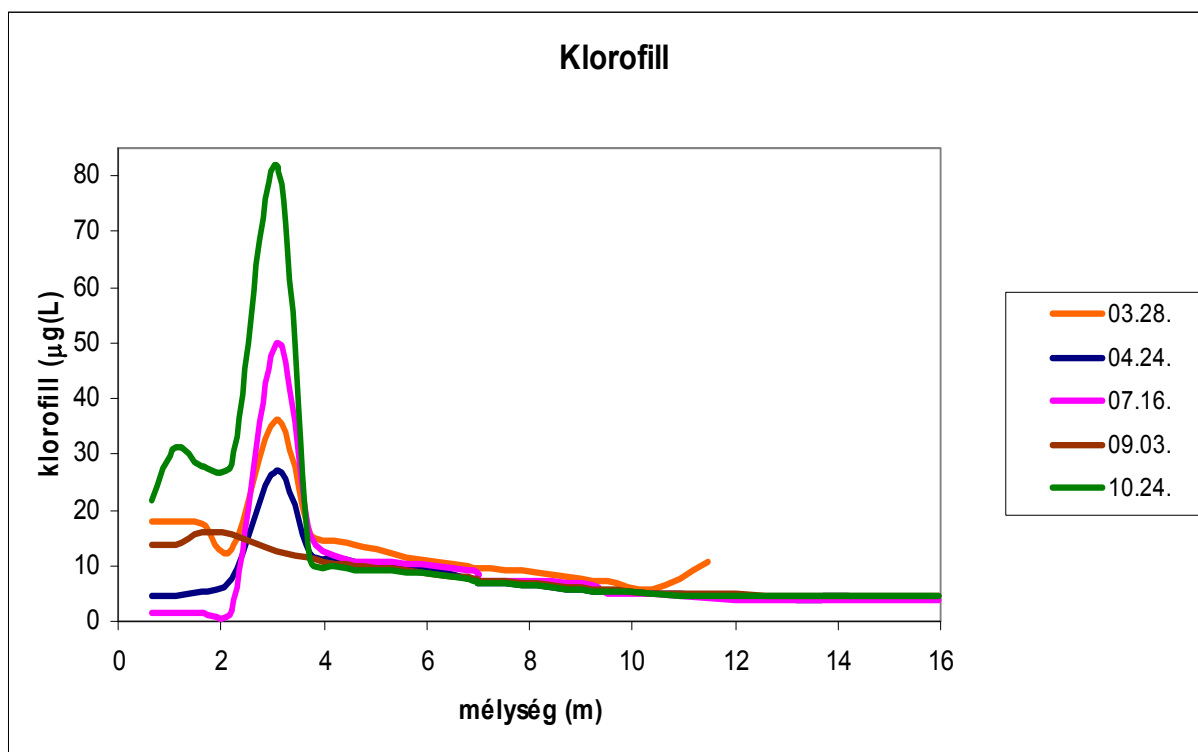
Az oldott oxigén koncentrációjának alakulását ábrázoltam (12. ábra) az egyes mintavételi időpontokra: jól követhető az ábrán, hogy ez a komponens a mélységgel hirtelen változik. A sótartalom és a hőmérséklet ismeretében kiszámítottam a felszíni rétegre az elméleti oxigéntelítettség értékeit és összevettem az általunk mért oldott oxigén koncentrációkkal. Megállapítottam, hogy a nyári mintavételnél az oxigéntelítettség ebben a rétegben 90% feletti, az őszi mérések alkalmával pedig 50-60% körül mozgott ez az érték.

mintavétel időpontja	elméleti maximális oldott oxigén tartalom (mg/L)	mért oldott oxigén tartalom (mg/L) (a vizsgált mélység)
07.16.	6,20	5,86 (0,13 m)
09.03.	5,38	2,83 (0,10 m)
10.24.	6,60	3,72 (0,50 m)

3. táblázat A nyári és őszi mintavételekhez tartozó mért és a légtelített állapotot jellemző elméleti oldott oxigén tartalom értékek

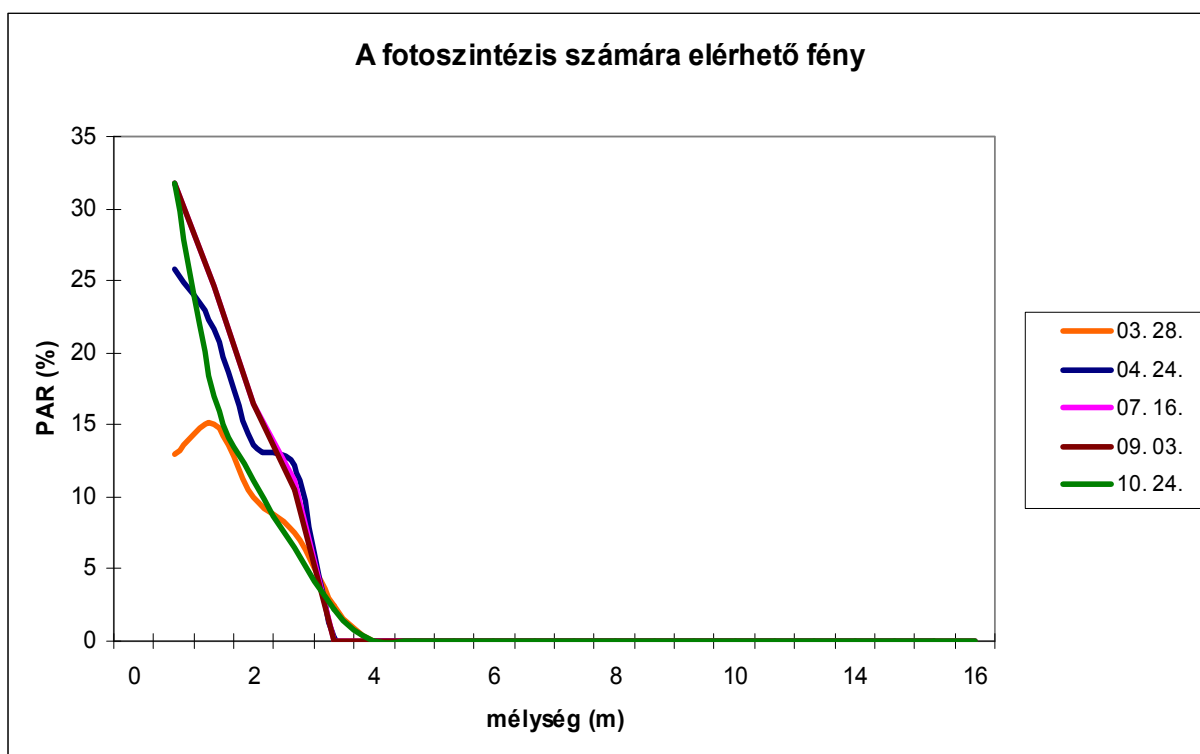
A mintavételi időpontok többségénél kb. 2,5 méteres mélységnél csökken az oldott oxigén koncentrációja 2 mg/L alá, ami már anaerob környezetet jelent. Az áprilisi helyszíni vizsgálat

DO-görbénél figyelhető csak meg, hogy a töréspont 3 méteres mélységnél található, vagyis a tó vize a többi időponthoz képest kicsit mélyebben válik anaerobbá (12. ábra).



13. ábra A klorofill koncentrációjának alakulása a mélység függvényében az egyes mintavételi időpontokban

A 13. ábrán látható, hogy a klorofill koncentrációja a szeptember 3.-i helyszíni vizsgálat kivételével a mélység függvényében maximumot mutat, ezek a maximum értékek a 3 méteres mélységnél találhatóak. Az októberi kiugró csúcsérték (a minta fotóját ld. a 23. ábrán) feltételezéseim szerint nemcsak klorofill-a, hanem hozzájárul a mért értékhez a bakterioklorofill is.



14. ábra A fotoszintézis számára elérhető fény változása a mélység függvényében az egyes mintavételi időpontokban

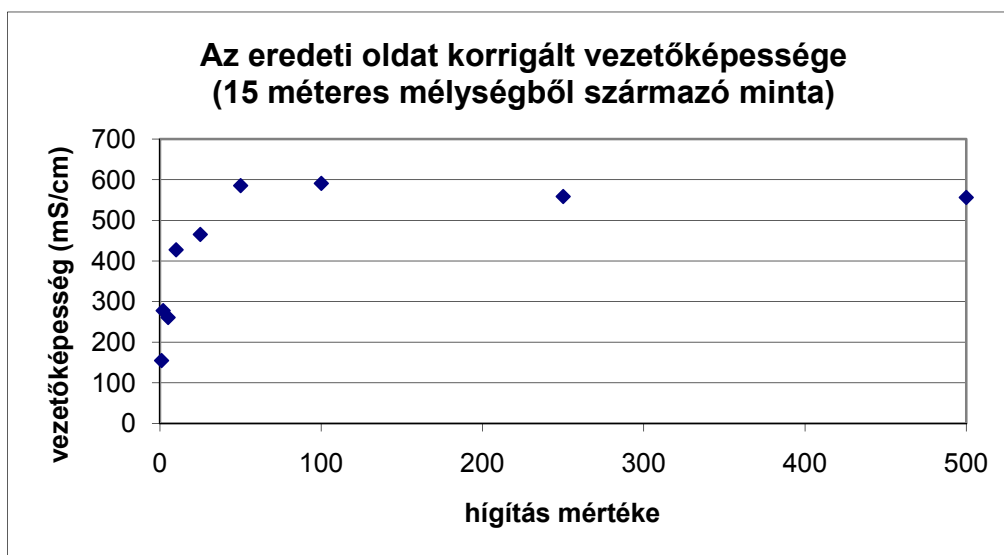
A fotoszintézis számára elérhető fény grafikonját (14. ábra) vizsgálva megállapítható, hogy a Medve-tó kb. a 3,5 méteres mélységig fényellátott. A PAR értéke meredeken csökken a felszíntől az említett mélységig, az egyes mintavételek során komolyabb eltérés e paraméter érték alakulásának tekintetében nem volt megfigyelhető

4. 3. Laboratóriumi mérések kiértékelése

A helyszíni mintavételezések során rögzített adatsorok vezetőképesség adatainak kiértékelése során azzal a problémával szembesültem, hogy a Medve-tó mélyebb rétegeiben tapasztalható nagy sótartalom miatt a vízrétegek fajlagos elektromos vezetőképessége meghaladja a készülék felső méréshatárát. Hogy ezen rétegek vezetőképesség adatairól is információt kapjak a laboratóriumban alkalmanként ellenőriztem ezen mélyebb rétegekből származó minták vezetőképességét is.

Az adott mintákból ionmentes vízzel többféle hígítást készítettem, megmértem az így kapott oldatok vezetőképességét, majd elvégeztem a hőmérsékleti korrekciót és vonatkoztattam a vezetőképesség adatot a hígítás ismeretében az eredeti mintára. Egy ilyen hígítási méréssorozat eredményét mutatja az 15. ábra egy 15 méteres mélységből származó mintára.

Ahhoz, hogy az eredeti mintára valóban sótartalom arányos vezetőképesség adatot nyerjek, ezt a mintát legalább 100-szorosára kellett hígítani. Az ilyen és ennél nagyobb mértékű hígítás esetében kaptam ugyanis az eredeti mintára a hígítástól független, hibahatáron belül azonos vonatkoztatott vezetőképesség értéket.



15. ábra Az oldat fajlagos elektromos vezetőképességének változása a hígítás függvényében (az ábrán feltüntetett vezetőképesség adatok a mért értékekből az eredeti mintára vonatkoztatott értékeket mutatják)

A fajlagos elektromos vezetőképesség csak megfelelően híg oldatok esetén arányos a vezetőképességet okozó ionok koncentrációjával, azaz csak ilyen esetekben használható a sótartalom közelítő jellemzésére. Azonban a vizsgált tó felszíni rétegeinek sótartalma is nagy volt ehhez a követelményhez viszonyítva, ezért a közvetlenül mért fajlagos elektromos vezetőképesség adat ez esetekben sem volt a minta sótartalmának jellemzésére alkalmazható. Az 1, illetve 3 méteres mélységből származó minták esetében is sótartalomtól függően legalább 20-50-szeres hígítást kellett készítenem ahhoz, hogy eredeti oldatra vonatkoztatott vezetőképesség hibahatáron belül azonos, azaz a mintára jellemző valós sótartalommal arányos legyen. (4. táblázat)

Minta jele	Hígítás mértéke	Mért vezetőképesség (mS/cm)	Eredeti oldatra vonatkoztatott vezetőképesség 20 °C (mS/cm)
03. 28. 1m	eredeti	77,0	
	20	6,26	114,7
	30	4,33	118,0
	57,8	2,30	121,3
03. 28. 3m	eredeti	156,3	
	50	8,55	393,3
	100	4,53	414,9
	144,9	3,22	423,9
	260	1,64	390,5
	300	1,41	386,1

4. táblázat Különböző mértékben hígított minták fajlagos elektromos vezetőképessége

A helyszíni vezetőképesség adatok helyett az előbbieken bemutatott okok miatt a laboratóriumban gravimetriásan meghatározott sótartalom adatokat használtam a tó vízrétegeinek minősítésére.

A grafikonon ábrázolt komponenseken kívül rendszeresen ellenőriztem a vas és nitrition koncentrációjának alakulását, a kloridion koncentrációját és az összes keménység értékeit pedig alkalmanként határoztam meg. Az előbbieken minden mintavétel alkalmával a kimutathatósági határ közelében alakultak, az általam mért minimális és maximális értékeket az 5. táblázat tartalmazza.

	Fe (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)
0,5 m	<0,01-0,06	<0,01-0,36
2 m	<0,01-0,14	<0,01-0,36
3 m	0,05-0,93	<0,01-0,05
8 m	0,08-1,34	<0,01-0,1
15 m	0,13-1,51	<0,01-0,06

5. táblázat A vas, a nitrítion koncentrációk alakulása a mintavételi időszakban

A kloridion koncentrációja a mérési időszakban a mélység függvényében a következő volt: a 0,5 m-es mintáknál $28,8 \pm 8,0$ g/L, a 3 m-es mintáknál $174,4 \pm 34,9$ g/L, a 15 m-es mintáknál: $163,3 \pm 6,5$ g/L ($0,8$ - 5 mol/L kloridion tartalom). Az összes keménységre ezen időszakban mért értékek a 8. táblázatban szerepelnek. A kétféle komponens a mélységgel hasonlóan változott. A keménységet okozó kationok koncentrációjának nagyságrendje a tóvízben mmol-os, míg a nagy sótartalomból következően az alkálifémek koncentrációja mólos nagyságrendű. Ezek az

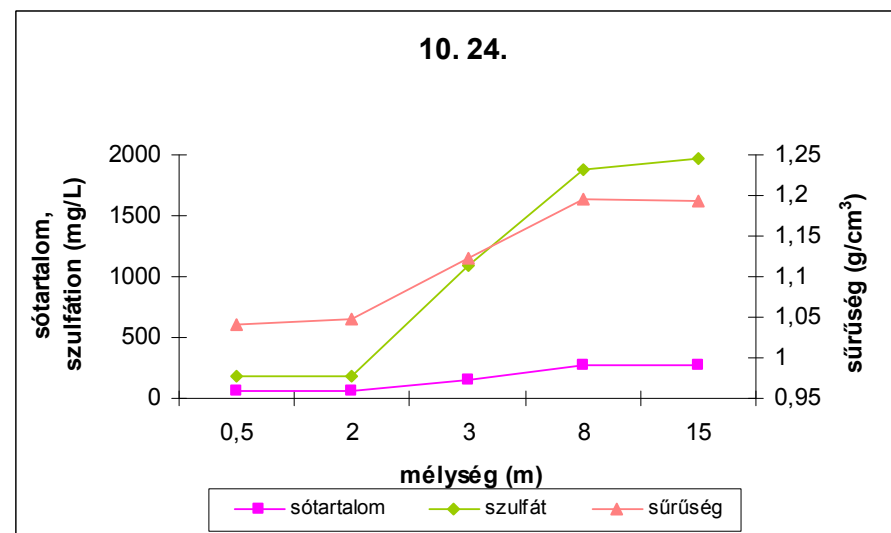
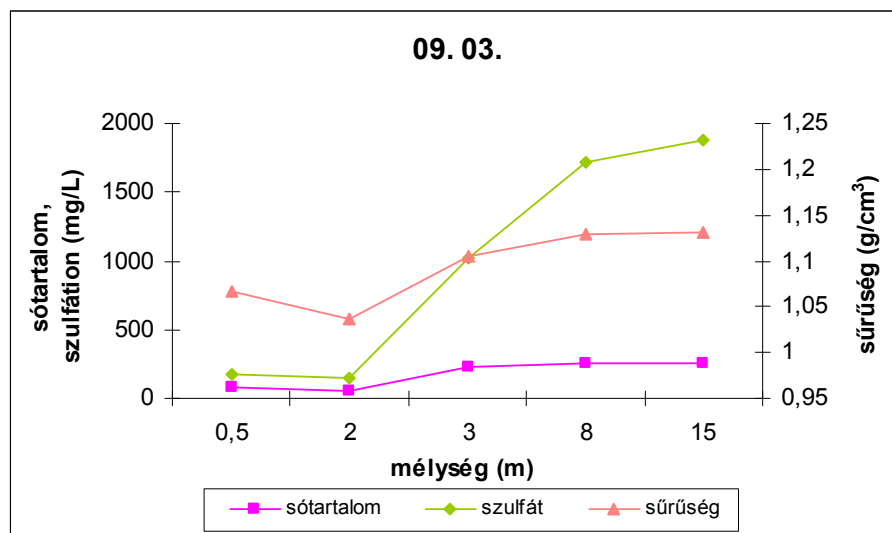
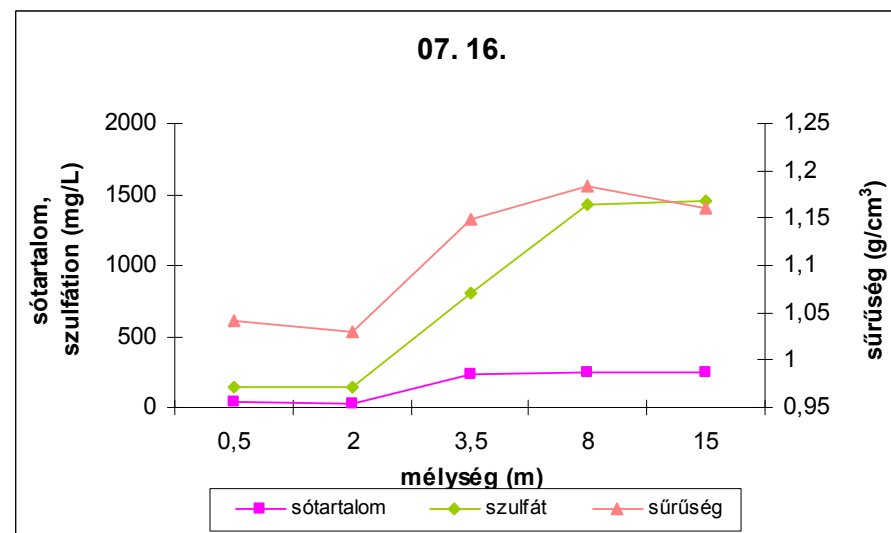
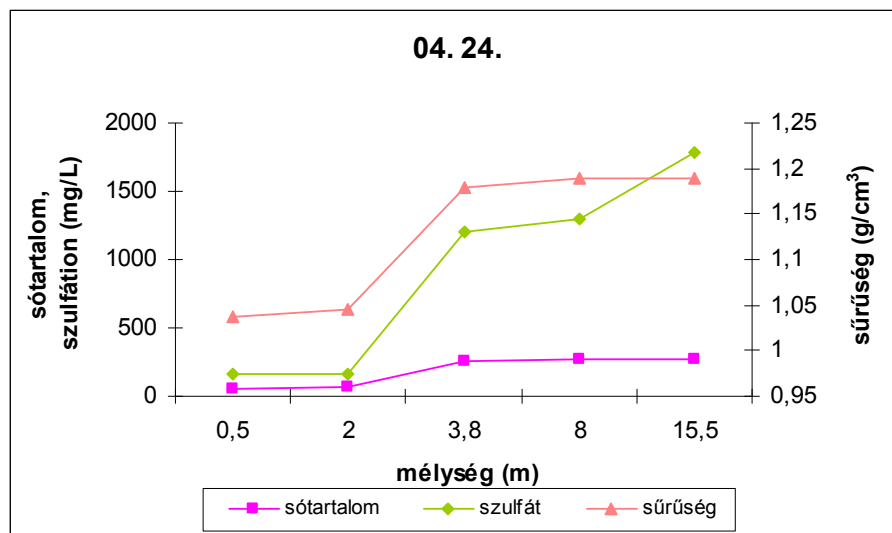
adatok is tükrözik LENGYEL megállapítását, vagyis azt, hogy a tó sótartalmának nagy része NaCl-ból származik.

Míg a helyszíni mérések kiértékelése során mind az öt mintavétel adatait értékelem dolgozatomban, addig a laboratóriumi méréseknél a márciusi minták analízisének eredményeit nem közlöm, mivel ennél a mintacsoportnál zajlott a módszerek kidolgozása, ezért még nem minden komponensre mért adatot tekintek megbízhatónak.

A 16. ábrán a sótartalom, a sűrűség és a szulfácion koncentrációjának alakulását ábrázoltam az egyes mintavételek alkalmával. A sótartalom minden mintavételnél kisebb a 0-2 méteres zónában: átlag a 0,5 m-en vett mintákra: $56,5 \pm 16,1$ g/L, a 2 m –en vett mintákra: $53,3 \pm 15,2$ g/L. Az összes só koncentrációja a 3 méteres mélységtől kezdve nő, a 8 méteres mélységtől pedig a tófenék felé alig változik. A sótartalom értékei a 3, a 8 és 15 méteres mélységből vett mintáknál rendre: $221 \pm 44,8$ g/L, $258 \pm 10,2$ g/L, $259 \pm 11,0$ g/L. A mélyebb rétegekben tapasztalt közel azonos sótartalom a nyári és az ősz eleji mintavételnél átlagosan kisebb, mint a tavaszi és az októberi vizsgálat alkalmával.

A sűrűség értéke a sótartalommal összefügg, azzal megegyező trend szerint változik.

A szulfácion koncentrációja a mélységgel nő, a felső 2 méter után hirtelen koncentrációnövekedés tapasztalható. A szulfáttartalom átlagértékei a 4 mintavételi alkalomra a következők: 0,5 m: $160 \pm 15,2$ mg/L; 2m: $153 \pm 13,0$ mg/L; 3m: 1007 ± 167 mg/L; 8m: 1484 ± 263 mg/L; 15m: 1702 ± 228 mg/L.



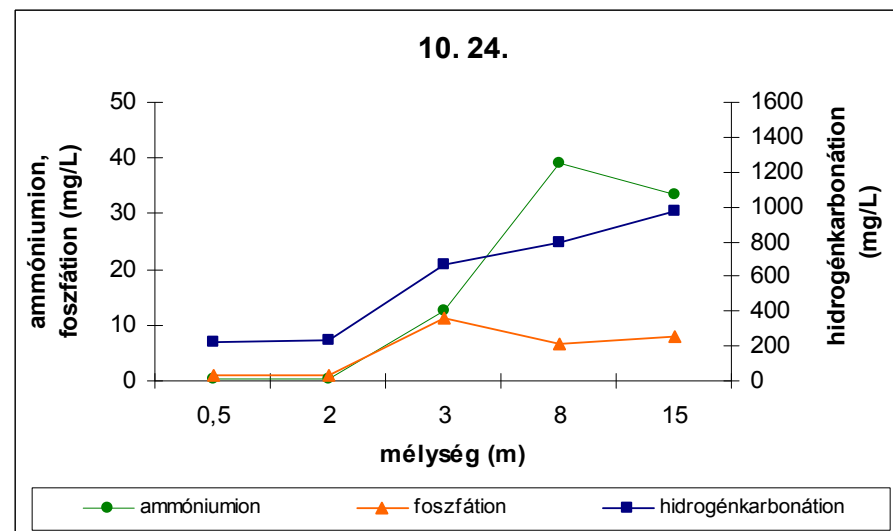
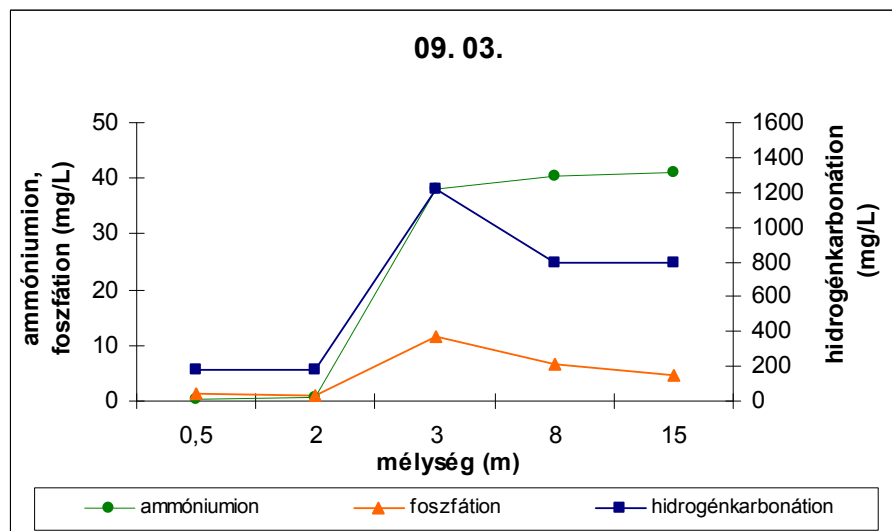
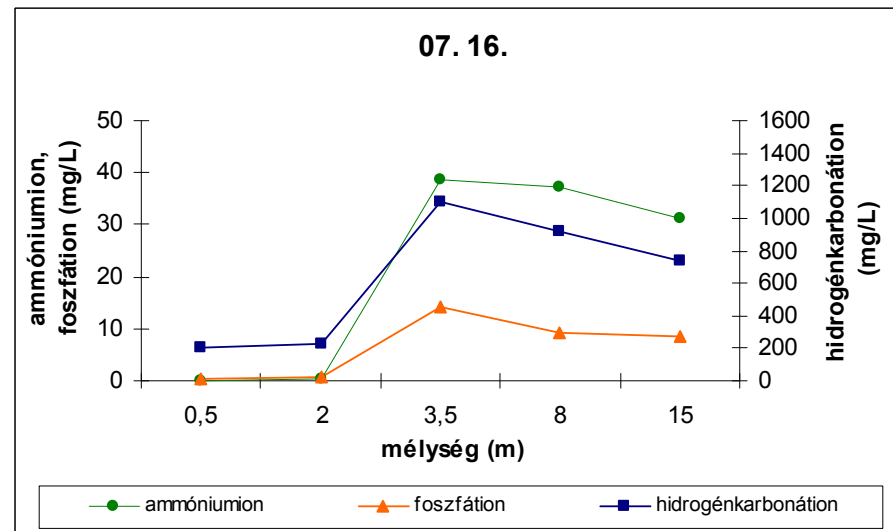
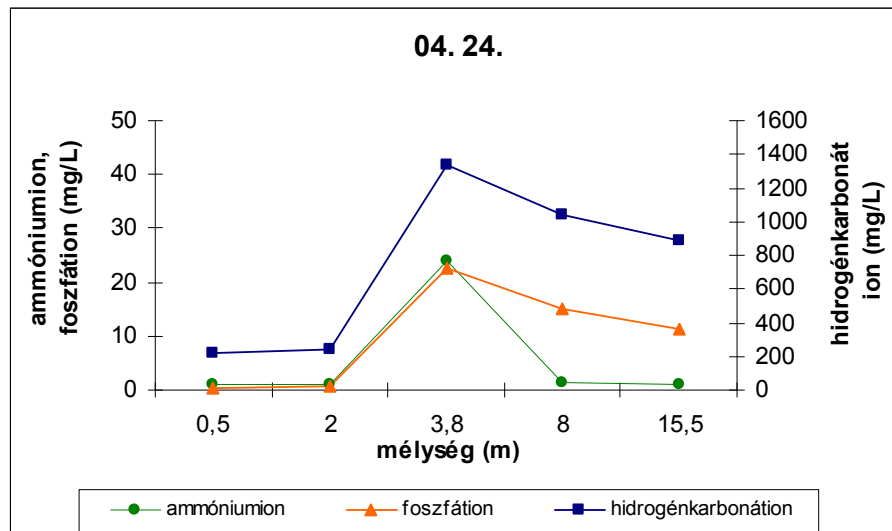
16. ábra A sótartalom, a sűrűség és a szulfátion koncentrációjának alakulása az egyes mintavételi időpontokban

Az ammónium-, foszfát- és hidrogénkarbonát-ion koncentrációjának alakulását tüntettem fel a 17. ábrán. Az ammóniumion koncentrációja az áprilisi mintavételnél 3 méteres mélységben mutat maximumot, ez a maximum fokozatosan eltolódik és az októberi mintánál már a 8 méteres mélységnél található. Az ammóniumion átlagos koncentrációja a mintázott mélységekben a következőképpen alakul: 0,5 m: $0,46 \pm 0,31$ mg/L; 2m: $0,58 \pm 0,25$ mg/L; 3m: $28,2 \pm 12,4$ mg/L; 8m: $29,5 \pm 18,7$ mg/L; 15m: $26,7 \pm 17,7$ mg/L.

A nitrátion mérésénél adódott problémák miatt (amelyeket a Módszerek, eszközök c. fejezetben részletesen tárgyaltam) nitrátion tartalomra csak tájékoztató adatokat közlök a 8. táblázatban. Az egyes szervesetlen nitrogénvegyület formák (ammónium, nitrit és nitrát) mérése után a TN mérését is elvégeztem, a kapott értékek a 6. táblázatban szerepelnek. A felső 2 rétegmintánál az összes nitrogén koncentrációja kimutathatósági határ közelében van, az ammóniumionnál tárgyalt mélység felé történő maximum eltolódás a TN értékek alakulásában is észlelhető: az áprilisi mintánál még a 3 méteres mélységnél tapasztaltam a legnagyobb értéket, az októberi mintánál pedig már ez a 15 méteres mélységben jelentkezett. Ez a megfigyelés és a TN valamint ammónia-N koncentráció értékek összevetése egyben bizonyíték arra is, hogy az összes nitrogén-tartalom nagy része ammónia-nitrogénből származik.

A foszfátion koncentrációjának alakulása mind a 4 vizsgálati időpontban maximumot mutat a 3 méteres mélység közelében (17. ábra), az átlagkoncentrációk a következők: $0,82 \pm 0,48$ mg/L (0,5m); $0,78 \pm 0,20$ mg/L (2m); $14,94 \pm 5,33$ mg/L (3m); $9,36 \pm 3,88$ mg/L (8m); $8,09 \pm 2,73$ mg/L (15m).

A hidrogénkarbonát ion a szeptemberi mintavételkor és azt megelőzően a 3 méteres mélységből származó mintánál maximumot mutat, az októberi mintánál azonban a mélységgel növekvő trend szerint változik (17. ábra). A hidrogénkarbonát koncentrációjával szoros összefüggésben lévő szervesetlen szén (IC) koncentrációját a 6. táblázatban tüntettem fel.

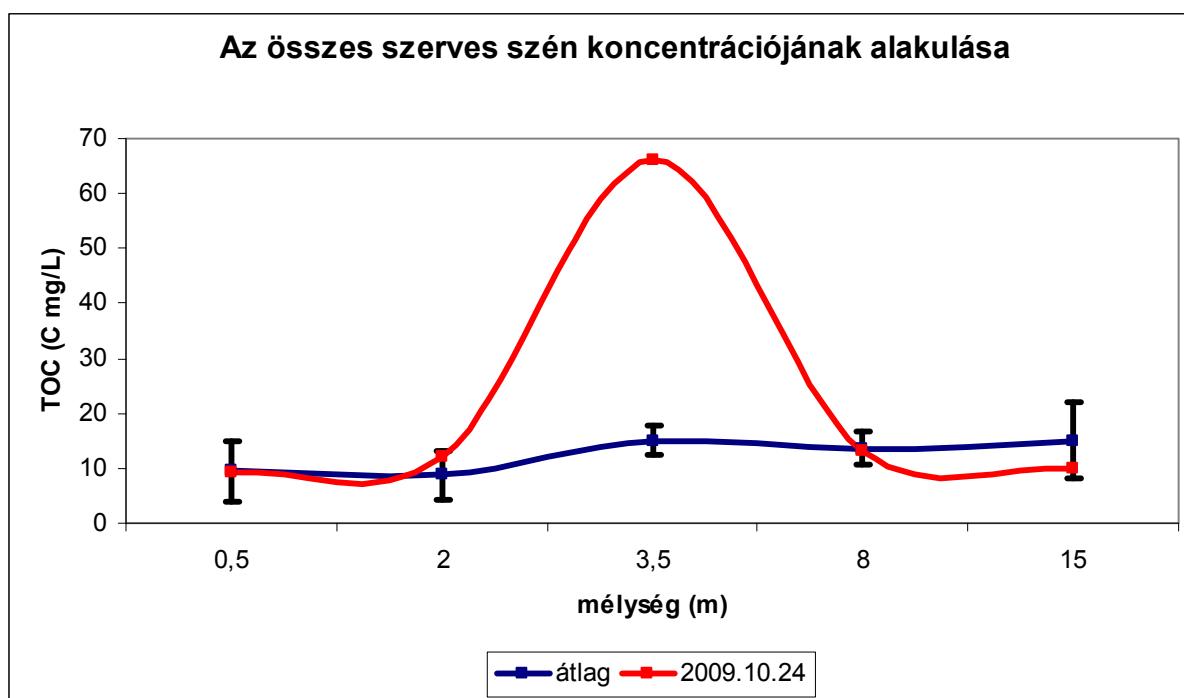


17. ábra Az ammónium-, a foszfát-, a hidrogénkarbonát koncentrációjának alakulása az egyes mintavételi időpontokban

IC (mg/L)	0,5 m	2 m	3 m	8 m	15 m
2009.04.24.	43	48	264	204	174
2009.07.16.	41	46	215	180	144
2009.09.03.	36	36	240	156	156
2009.10.24.	43	46	132	156	192
TOC (mg/L)	0,5 m	2 m	3 m	8 m	15 m
2009.04.24.	9,4	8,9	18	17	23
2009.07.16.	15	13	13	12	11
2009.09.03.	4,1	4,3	14	12	11
2009.10.24.	9,1	12	66	13	10
TN (mg/L)	0,5 m	2 m	3 m	8 m	15 m
2009.04.24.	<0,01	<0,01	44	36	37
2009.07.16.	<0,01	<0,01	33	32	31
2009.09.03.	<0,01	<0,01	34	35	29
2009.10.24.	1,1	0,7	27	36	39

6. táblázat A szervetlen szén (IC), az összes szerves szén (TOC) és az összes nitrogén (TN) koncentrációjának változása az eltérő vízrétegekben négy mintavételi időpontban

Az összes szerves szén (TOC) koncentrációjára mért értékek az *6. táblázatban* láthatók. A TOC adatok változásának jellemzésére a *18. ábrán* a kék vonal az első három mintavételi időpontban meghatározott TOC adatok átlagértékeit mutatom be, a fekete szakaszok a szórásértékeket ábrázolják. Külön kiemeltem az ábrán pirossal feltüntetett adatsort, amely az október 24.-i minták TOC-adatsora. Az ábrán jól látszik mennyire kiugró szerves szén koncentrációt mértem az októberi mintasorozat 3 méteres mélységből származó mintájánál.



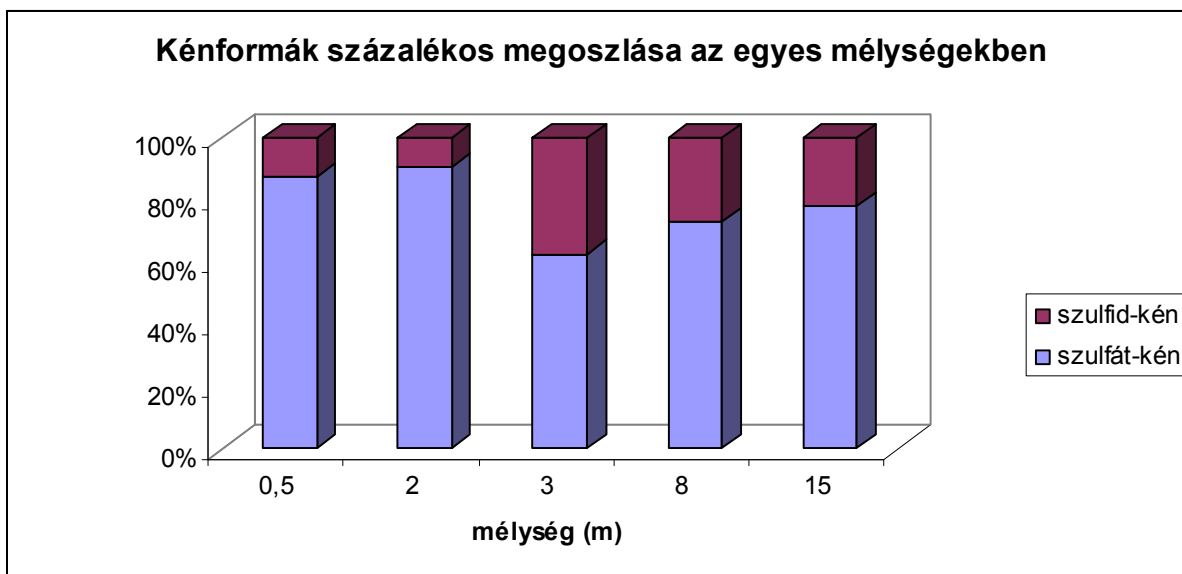
18. ábra Az összes szerves szén koncentrációjának alakulása a mélység függvényében

A 7. táblázatban az egyes mintavételek alkalmával a különböző rétegekben mért szulfát- és szulfidion koncentrációkból számított átlagokat adtam meg S mg/L-ben. A különböző időpontban vett minták összehasonlításakor a mért adatokból számított RSD értékekből látható, hogy egy adott mélységben a minták összes kéntartalma csak kis mértékben változott. Látható az is, hogy a szulfidkén a szulfátkénhez hasonlóan változott, azaz a mélyebb rétegekben a mélység növekedésével egyre nagyobb koncentrációban volt jelen.

	0,5 m	2 m	3 m	8 m	15 m
átlagos szulfát-kén (S mg/L)	55	53	343	528	590
átlagos szulfid-kén (S mg/L)	7,9	5,6	205	196	169
átlagos összes kén (S mg/L)	62,9	58,6	548	724	759
RSD (%)	11,2	2,6	8,3	10,6	16,3

7. táblázat Kénformák átlagos koncentrációjának alakulása az egyes mélységekben

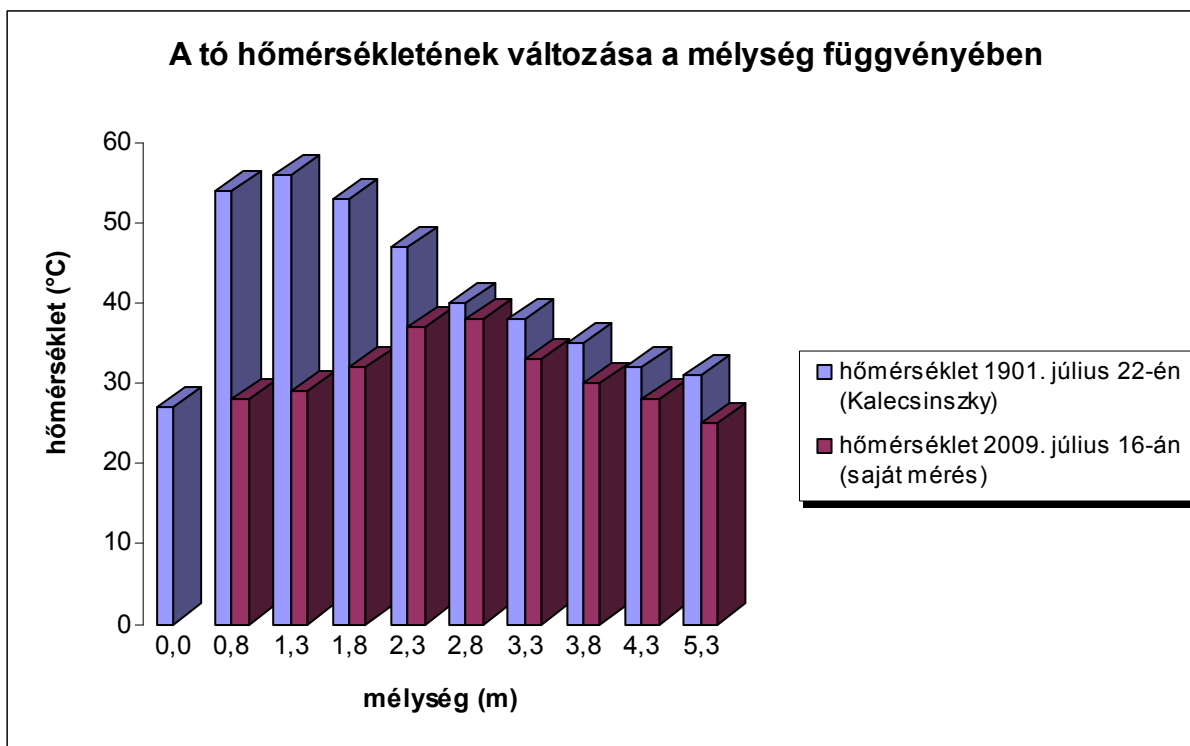
A mélység függvényében egyre növekvő összes kéntartalmon belül a kénformák százalékos megoszlását bemutató 19. ábrán látható, hogy a 3 méteres mélységtől lefelé nagyobb a szulfid-kén aránya, mint a felsőbb rétegekben. A 3 méteres mélységből származó mintánál az is kitűnik, hogy itt a legnagyobb a szulfidkén aránya, az összes kéntartalom kb. egyharmada származik e rétegben a szulfidból.



19. ábra Kénformák megoszlása az egyes mélységekben

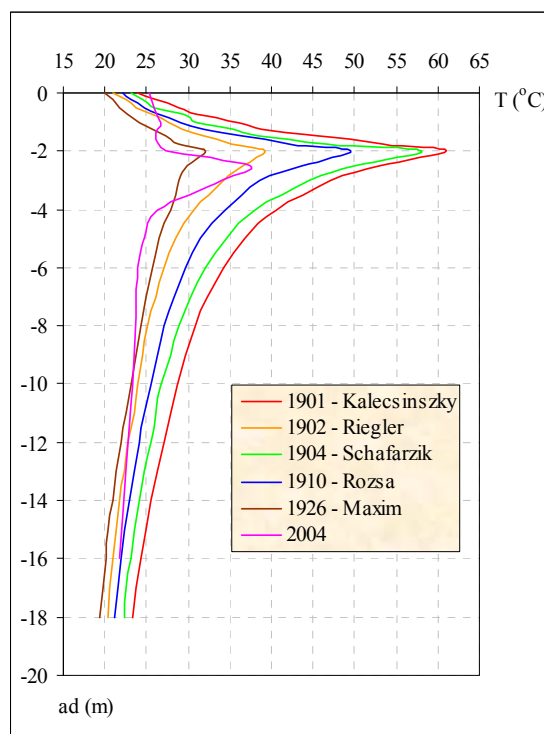
4.4. Az általam mért adatok összevetése korábbi eredményekkel

A szondával általunk végzett hőmérsékletméréseket oszlopdiagramon ábrázoltam egy 1901-es vizsgálat adataival együtt (20. ábra). Megfigyelhető, hogy a több mint 100 évvel ezelőtti mérés nagyobb maximumértékeket adott (56°C), mint az ezévi mérés ($38,17^{\circ}\text{C}$). A maximum helye eltoldódott 1901 óta, akkor 1,3 méter közelében mérték a legnagyobb értéket, míg a mi vizsgálatainknál ez 2,6 méternél jelentkezett.



20. ábra A tó hőmérsékletének alakulása

A hőmérsékleti maximum mélyebb rétegek felé történő eltolódását a 21. ábrán feltüntetett, szakirodalomból átvett hőmérsékleti adatsor is igazolja.



21. ábra A tó hőmérsékletének változása

(forrás: ALEXE)

Az általam végzett komponens koncentráció meghatározást célzó mérések eredményeit összevettem a korábban elvégzett (1953. és 2002. évi) vízminősítő vizsgálatok adataival a 8. táblázatban. Az 1953. júliusi mérések alkalmával a nitrition és a vas koncentrációja az általam végzett mérésekhez hasonlóan igen kicsi, a kimutathatósági határ közelében volt. Szulfátió esetében a 8 méteres mélységből származó minta kivételével az 1953-ban mért értékek a nagyobbak. A hidrogénkarbonát ion koncentrációja a felsőbb rétegekben hasonló értékeket mutat az 1953-as és 2009-es mérésnél, a mélyebb rétegekben azonban az általam végzett vizsgálatok megközelítőleg a korábbihoz képest kétszeres koncentrációt adtak. Az ammóniumion esetében meglepő, hogy a mélyebb rétegekből korábban nem tudtak ammóniát kimutatni, míg a 2009-ben végzett vizsgálatok során ezek a rétegek jelentős ammóniumion tartalmúak voltak. Az összes keménység és a sótartalom tekintetében méréseim a múlt századi adatokhoz képest kisebb értékeket mutatnak, külön kiemelendő a két eltérő mérési időpontban a keménységnél megfigyelhető nagyságrendi eltérés.

A 2002. októberi vizsgálati eredmények a nitrition koncentrációját tekintve a legmeglepőbbek, mivel az általam végzett vizsgálatok során egyszer sem sikerült felszín közeli mintából ilyen nagyságrendű nitrition koncentrációt kimutatni.

1992-93-ban is vizsgálták a tó sótartalmának mélység szerinti változását, az akkori mérések trendje hasonlít ahhoz, amit én tapasztaltam, vagyis a sótartalomban a 2-3 méteres mélység között tapasztalható hirtelen növekedés. 2004 –ben végzett szalinitás vizsgálatok alapján a tó felszínének sótartalma 54-56,5 g/L, ez nagyságrendileg megegyezik az általam mért $56,5 \pm 16,1$ g/L-es átlagértékkel. 2004 júliusában vizsgálták a Medve-tó felszíni oldott oxigéntartalmát, akkor 2,6-3,8 mg/L közé eső értékeket kaptak a tó különböző részein, míg 2009 júliusi méréseink ennél oxigéntelítettebb állapotot, abszolút értékben 5,86 mg/L-es eredményt adtak. (Az 4.4. fejezetben hivatkozott adatok forrása: ALEXE.)

Az általam folytatott vizsgálatok kiegészítették a már rendelkezésre álló adatsorokat olyan komponensekre vonatkozó információkkal, melyeket eddig nem mértek, ilyen az összes nitrogén (TN), a trofitás szempontjából továbbá fontos foszfátion, a szaprobitás szempontjából lényeges szerves anyag tartalom (TOC), valamint a kénformák közül a szulfidion tóvíz rétegződés szerinti eloszlásának vizsgálata. Emellett a helyszínen mért oxigéntartalom és redoxipotenciál értékek mélység szerinti változásának meghatározásával is bővült az eddigiekben végzett vizsgálatok köre. Bizonyos komponenseket a korábbi mérési adatokhoz képest jelentős mértékben megváltozott koncentrációban mutattam ki (pl. ammóniumion, szulfátion). A több mintavételi alkalomnak köszönhetően az éves változásokat is figyelemmel tudtam kísérni, továbbá a mélység függvényében a korábbiaknál részletesebb adatsort tudtam összeállítani.

mélység (m)	Anionok (mg/L)				Kationok (mg/L)			Összes keménység (nK°)	Sótartalom (g/L)	Mintavétel időpontja
	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Na ⁺ +K ⁺	NH ₄ ⁺	Fe ²⁺			
felszín	<0,01	<0,01	404	189	31851	<0,01	n. m.	36,2	81,8	1953. július
0,5 m	<0,01	<0,01	149	207	n. m.	0,11	0,06	6,72	36,9	2009. július
2 m	<0,01	<0,01	383	201	37828	<0,01	0,1	49,1	97,3	1953. július
2 m	<0,01	<0,01	149	232	n. m.	0,34	<0,01	6,16	30,6	2009. július
3 m	<0,01	<0,01	1240	559	99827	<0,01	<0,01	123,6	257	1953. július
3,5 m	<2*	<0,01	804	1098	n. m.	38,5	0,32	22,93	239	2009. július
8 m	<0,01	<0,01	1291	567	97858	<0,01	n. m.	120,7	252	1953. július
8 m	<2*	<0,01	1435	915	n. m.	37,1	0,08	26,32	244	2009. július
felszín	0,06	11,6	368	221	27256	4,4	1,5	35,7	70,2	2002. október
0,5 m	<0,01	0,36	179	220	n. m.	0,42	0,03	n. m.	61,9	2009. október

8. táblázat Néhány kémiai paraméter értéke a Medve-tóban

Jelmagyarázat:

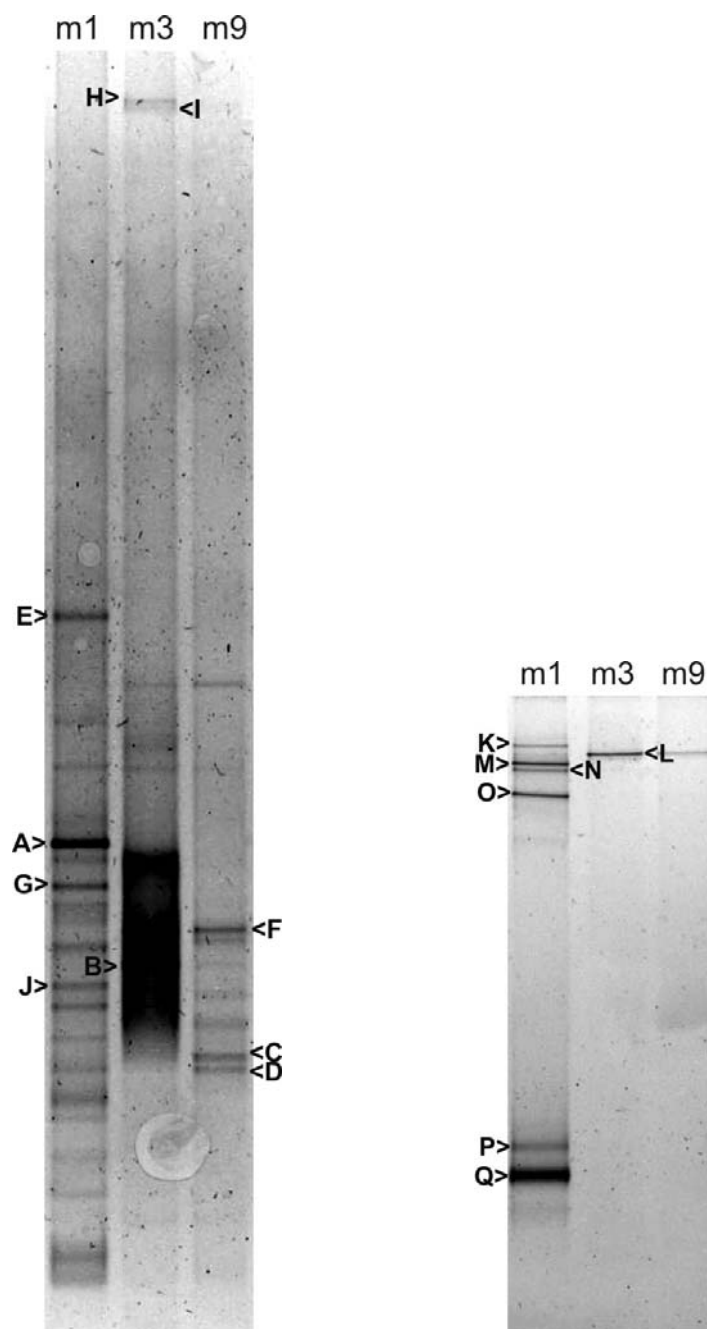
* A módszer bizonytalansága miatt nem adok meg pontosabb értéket.

n. m. nincs mérés

4.5. Mikrobiológiai vizsgálatok eredménye

Az eltérő vízrétegek mikrobaközösségeinek összehasonlítására egy nem tenyésztésen alapuló DNS alapú módszert, a denaturáló gélelektroforézist (DGGE) alkalmaztak a Mikrobiológiai Tanszéken.

A DGGE módszer alapja, hogy az azonos hosszúságú, különböző eredetű DNS töredékeknek (fragmentumoknak) eltérő a guanin/citozin arányuk. A guanin (G) és citozin (C) bázisok aránya határozza meg a két szál elválaszthatóságát, vagyis a DNS olvadáspontját. Ezért ha azonos hosszúságú DNS-szakaszokat futtatunk egy növekvő denaturáló koncentrációjú gélben, a különböző fragmentumok sávokba rendeződnek, mozgásuk leáll, amint az olvadási hőmérsékletüknek megfelelő denaturáló koncentrációt elérik. A DNS két szála nem válik el teljesen, a GC-kapoccsal ellátott primernek köszönhetően marad benne kettős szálú szakasz (a GC-kapocs megakadályozza a DNS két szálának teljes szétválását, mivel guanin és citozin bázisokban gazdag, és emiatt magas az olvadáspontja). Az elektroforézist INGENYphorU-2 (Ingeny International BV) készülékkel végezték 60 °C-on, 100 V-os feszültséggel, 15 órán keresztül, 8%-os poliakrilamid gélben és 40-70%-os denaturáló koncentráció mellett. A festés etidium-bromiddal történt.



22. ábra A 2009. március 28.-i minták DGGE mintázata a 16S rDNS és 18S rDNS esetében

Mint a fenti DGGE-profilok is mutatják a Medve-tó nagy sókoncentrációja ellenére a baktérium és eukarióta közösség tekintetében egyaránt jelentős diverzitással rendelkezik. A különböző rétegekre jellemző eltérő összetételű közösségek mindkét vizsgált gén esetében tetten érhetők voltak. Az észlelt diverzitás (ami megfeleltethető a sávok számával) a mélységgel arányosan csökken. Szakirodalmi adatok is alátámasztják, hogy a planktonikus közösség mikrobiális diverzitása a szalinitás növekedésével csökken a nagy sókoncentrációjú tartományokban (PEDRÓS-ALIÓ, BENLLOCH). (Megjegyzendő azonban, hogy - különösen a

18S rDNS alapú vizsgálat esetében - részben a kinyerhető felszaporított DNS kevesebb mennyisége is felelőssé tehető az észlelt diverzitás csökkenésért.)

A kivágott sávok bázissorrend elemzése rávilágított arra, hogy a Medve-tó, a prokarióta és eukarióta közösség tekintetében egyaránt, tengeri és nagyon sós környezetekben előforduló fajokkal jellemezhető (*Mantionella*, *Picochlorum*, *Pseudoalteromonas*).

A baktériumok esetében a tenyésztett típus törzsek szekvenciáihoz mutatott többségében alacsony hasonlósági értékek jelzik, hogy a Medve-tó vizében vélhetőleg számos, eddig még nem azonosított baktériumfaj is előfordulhat. A kevés azonosítható szervezet közül a *Pseudoalteromonas* fajokat sikerült tenyésztéssel kimutatni. A másik 16S rDNS alapon jól azonosítható planktonikus élőlény a *Mantionella squamata* zöldalga. A mélyebb rétegekben zajló szulfát-redukcióra utalhat a *Desulfobacterium* nemzetséggel távoli rokon baktériumfaj jelenléte.

Az eukarióta közösségek közül szabad szemmel is észlelhető a sórák (*Artemia*). A kimutatott kerekese féreg nemzetséghez (*Brachionus*) hasonlóan ezek jelenléte is a felsőbb, sóban szegényebb rétegre jellemző. A fotoautotróf plankton két tagját is sikerült azonosítani, és esetükben érdekes váltás volt megfigyelhető a mélységgel összefüggésben. A nagyobb sejtátmérővel rendelkező *Mantionella squamata* a felsőbb, fényben gazdagabb rétegben, míg a kisebb sejtátmérővel rendelkező *Picochlorum atomus* az alsóbb, fényszegényebb rétegekben fordult elő. Ez az eloszlás jól magyarázható azzal, hogy a kedvezőbb sejt felszín/térfogat arány miatt a kisebb sejt méretű algák hatékonyabban képesek a fényt hasznosítani, és ezáltal szelektív előnyhöz jutnak kedvezőtlenebb fényviszonyok mellett.

Mind a vízkémiai mind a mikrobiológiai vizsgálatok előzetes eredményei arra utalnak, hogy a tóban lokális kénkörforgalom zajlik. A nagyobb vízmélységekben, ahol nagy a szulfáttartalom, anaerob körülmények között mikrobiális szulfát redukció megy végbe. A keletkező szulfidot az anoxikus zóna felső határában (2,5 m körül) a zöld és bíbor kénbaktériumok, elemi kénné illetve szulfáttá oxidálják. A 3 méter fölötti aerob zónában a szintelen kénbaktériumok a szulfidot vagy az elemi ként szintén szulfáttá oxidálják. A mélyebb rétegekben zajló szulfát-redukcióra utal a DGGE módszerrel kimutatott *Desulfobacterium* nemzetséggel távoli rokon baktériumfaj jelenléte. A 3,5 méter mélyről származó vízmintákban epifluoreszcens mikroszkóppal gyakran megfigyeltek spirillum alakú sejteket, amelyek feltételezhetően *Thiospirillum*ok (bíbor kénbaktériumok) voltak.



23. ábra Az októberi minták (középen a 3 méteres mélységből vett minta)

Összefoglalás

Célom a rétegzettség vizsgálata volt az Európában egyedülálló heliotermikus tó, a Medve-tó vízterében. Részt vettem a terepi műszerek kalibrálásában és a mintavételben, elvégeztem a fizikai és kémiai paraméterek laboratóriumi meghatározását. A tó vize nagy sótartalma miatt összetett mátrixnak tekinthető, ezért feladatom volt a felszíni vizek minősítésére alkalmazott szabványos eljárások módosítása azzal a céllal, hogy a fizikai-kémiai paraméterek mérése ebben a közegben is megoldható legyen. Így több fotometriás eljárásnál a mérést megelőzően előkezelést alkalmaztam, több komponensre a tóvíz összetételének megfelelő mátrixban kalibrációs összefüggéseket határoztam meg, valamint az összes szerves szén meghatározásánál a készüléken belüli szerves szén kiűzéses módszert választottam, a vezetőképesség mérése helyett pedig laboratóriumi ellenőrző vizsgálataim alapján a sótartalom gravimetriás vizsgálatát alkalmaztam az ionkoncentráció jellemzésére.

A vizsgálati időszak mérései alátámasztották a Medve-tó rétegzettségéről eddig meglévő ismereteket, egyben kiegészítették azokat olyan fontos komponensekre vonatkozó információkkal, mint a rétegzettség szerint változó oldott oxigéntartalom, redoxipotenciál érték, szervesanyag-tartalom, az összes nitrogéntartalom, és a trofitás szempontjából lényeges foszfácion, valamint szulfidion koncentráció alakulása. A több mintavételnek köszönhetően éves szinten is figyelemmel tudtam kísérni az egyes komponensek koncentrációjának alakulását és így az eddigieknél részletesebb adatsort tudtam összeállítani. Bizonyos komponenseket egészen megváltozott koncentrációban tudtam kimutatni a korábbi mérésekhez képest (pl. az ammónium-, a hidrogénkarbonát- és a szulfáciont). A korábbi mérésekhez hasonló trendeket tapasztaltam az összes sótartalom, a hőmérséklet mélység függvényében történő változásában. Az eredmények kiértékelése során megállapítottam, hogy egyes komponensek maximumgörbe szerint változnak a mélység függvényében (ammóniumion, foszfácion, szulfidion), míg mások telítési görbe szerint alakulnak (sótartalom, szulfácion, sűrűség). Különösen figyelmet érdemlő a 3 méteres mélységnél tapasztalható jelentős komponensdúsulás, ami nem követi a sótartalom mélység szerinti változását.

A vízrétegek között általam kimutatott eltérések segítik a tóban élő mikroszervezetek felderítését. A tó mikrobiológiai szempontból is jellegzetes rétegzettséget mutat, amit a minták eddig elvégzett denaturáló gradiens gélelektroforézis (DGGE) vizsgálatai jól tükröznek. Az eddigi kémiai és mikrobiológiai vizsgálatok alapján valószínűsíthető az, hogy a tóban lokális kénkörforgalom zajlik.

Irodalomjegyzék

ALEXE, M: Teza de doctorat - Studiul lacurilor sărate din Depresiunea Transilvaniei, Arhiva Facultății de geografie, Universitatea Babeș-Bolyai, Cluj Napoca, 2007

BENLLOCH, S.: Prokaryotic genetic diversity throughout the salinity gradient of a coastal solar saltern. Environ. Microbiol. 4: 349-360, 2002

FÖRSTER, S.: TOC – Routine Parameters and Simultaneously a Challenge? (www.analytikjena.de)

HAMMER, U.: Saline lake ecosystems of the world (Dr. W. Junk Publishers, Dordrecht, 1986)

KALECSINSZKY S.: A szovátai meleg és forró tavak honyhasóstavak mint természetes hőaccumlátorok (Mathematikai és Természettudományi Értesítő, 19. kötet, Budapest, 1901)

LENGYEL B.: A szovátai Illyés- (Medve)-tó (Földtani Közlöny, 28. kötet, Budapest, 1898)

MURRAY, E., HEGGIE, D.: Hydrogen sulphide production in Lake Wollumbola, NSW South Coast (GEOSCIENCE AUSTRALIA PROFESSIONAL OPINION 2002/02)

PEDRÓS-ALIÓ, C.: The microbial food web along salinity gradients. FEMS Microbiol. Ecol., 32: 143-155.

REESE, B. K.: Hydrogen sulfide production and volatilization in a polymictic eutrophic saline lake, Salton Sea, California (Science of the Total Environment, 406, 205 – 218, 2008)

RISACHER, F.: Hydrochemistry of two adjacent acid saline lakes in the Andes of northern Chile (Chemical Geology 187, 39– 57, 2002)

ROZAN, T. F.: An anion chromatography/ultraviolet detection method to determine nitrite, nitrate, and sulfide concentrations in saline (pore) waters (Marine Chemistry 77, 1 – 6, 2002)

SÁNDOR M. CS.: A Medve-tó sajátos hőmérsékleti eloszlásának laboratóriumi modellezése (TDK dolgozat, ELTE TTK Fizika Intézet, 2008)

STOJANOVIC, A.: Major and trace element geochemistry of superficial sediments and suspended particulate matter of shallow saline lakes in Eastern Austria (Chemie der Erde Geochemistry, 69, 223–234, 2009)

Köszönetnyilvánítás

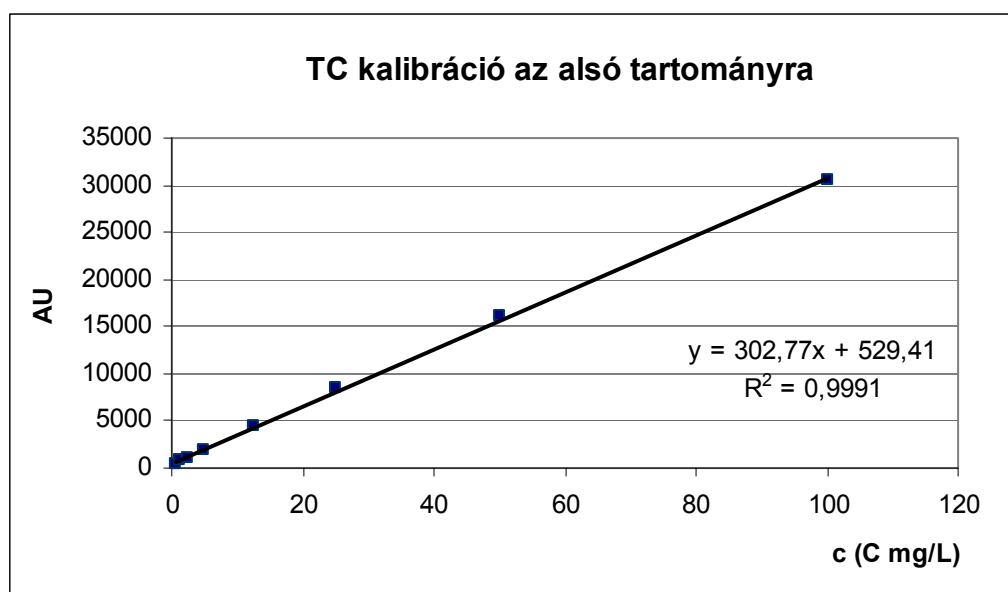
Szeretném köszönetem kifejezni témavezetőimnek, **Dr. Barkács Katalin** adjunktusnak, aki mind a laboratóriumi munkám, mind az adatfeldolgozási feladataim elvégzésében segített és hasznos tanácsokkal látott el, valamint **Dr. Márialigeti Károly** tanszékvezető docensnek, aki a mintavételezések, illetve a helyszíni mérések és a mikrobiológiai vizsgálatok eredményeinek értelmezése során volt segítségemre.

Köszönetet mondok az Analitikai Kémiai Tanszék vezetőjének, **Dr. Záray Gyula** egyetemi tanárnak, hogy lehetővé tette, hogy tudományos diákköri munkámat a Tanszéken végezhessem.

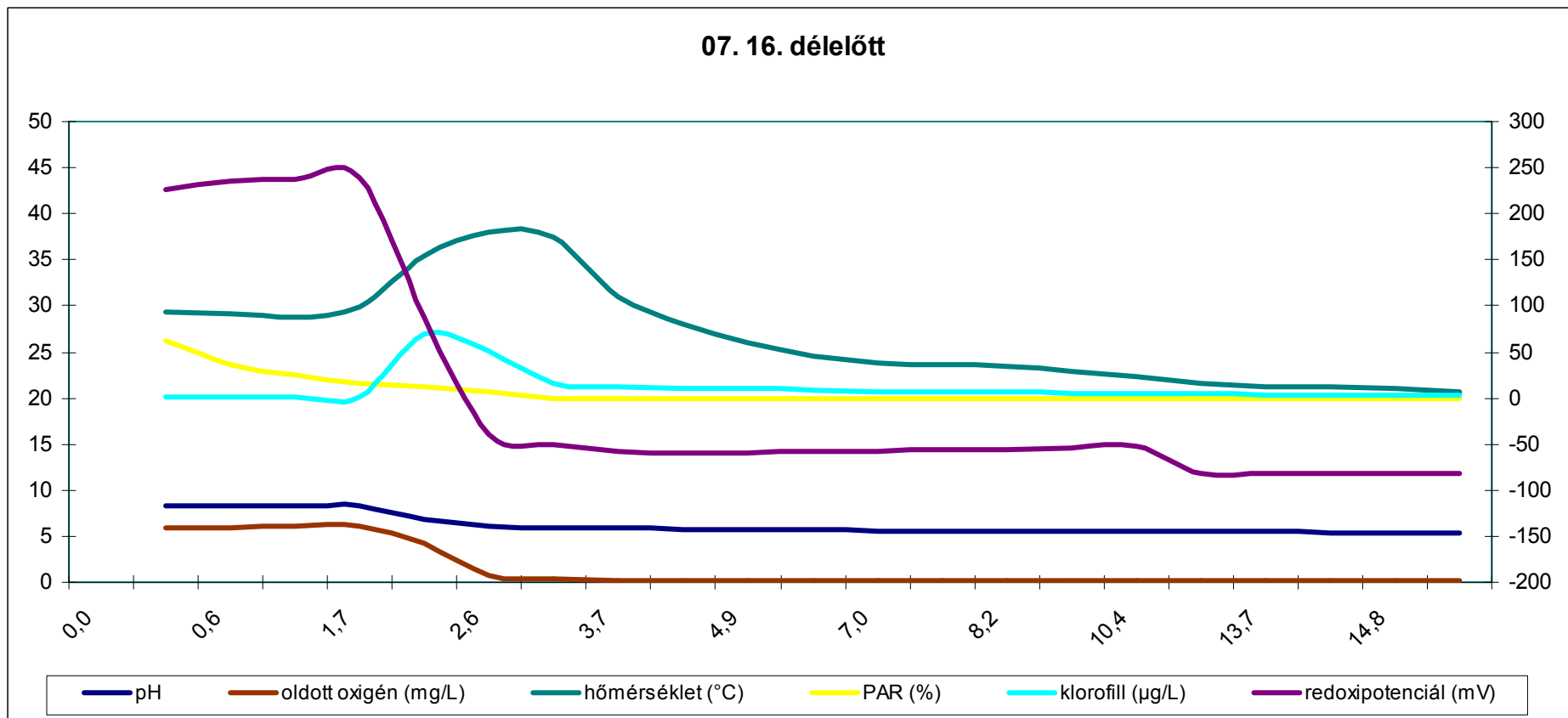
Külön köszönet jár **Dr. Máthé István** tanársegédnek (Sapientia Erdélyi Magyar Tudományegyetem) a mintavétel során nyújtott segítségéért és számos nehezen elérhető szakirodalom beszerzéséért.

Köszönet jár **Felföldi Tamás** tudományos segédmunkatársnak a mikrobiológiai vizsgálatok elvégzéséért, valamint **Palatinszky Márton** tudományos segédmunkatársnak a DataSonde 4 mérőszonda kalibrációiban való közreműködésért.

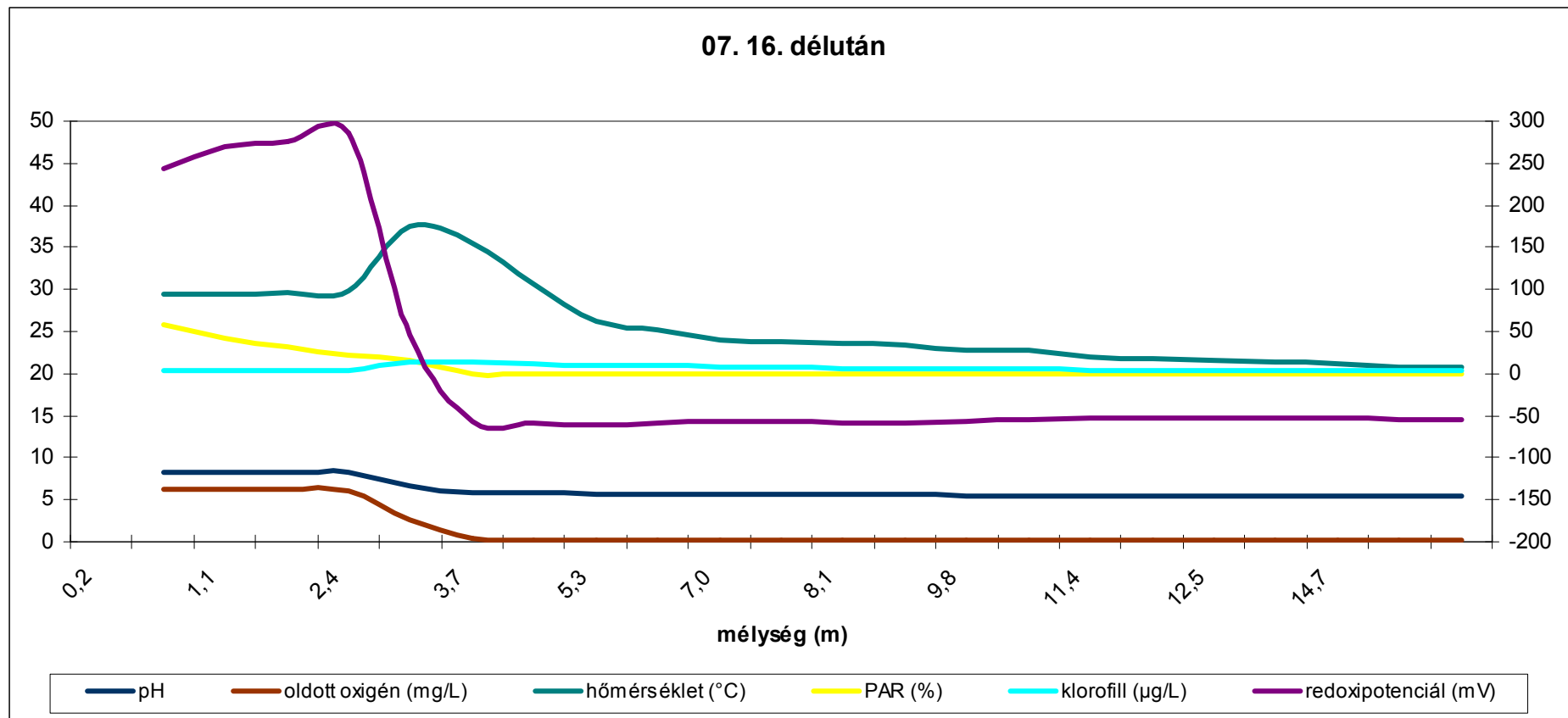
Függelék



24. ábra TC kalibráció az alsó méréstartományra (0-30000 AU)



25. ábra Július 16.-i, délelőtti helyszíni mérések



26. ábra Július 16.-i délutáni helyszíni mérések

paraméter	2009.07.16	0,5m	2m	3,5m	8m	15m
sűrűség (g/cm³)	délelőtt	1,042	1,030	1,149	1,183	1,161
	délután	1,040	1,040	1,181		
sótartalom (g/L)	délelőtt	36,9	30,6	239	244	244
	délután	53,7	55,2	256		
NH₄⁺ (mg/L)	délelőtt	0,11	0,34	38,5	37,1	31,4
	délután	0,29	0,73	44,8		
szulfid (mg/L)	délelőtt	11,6	10,7	252	217	130
	délután	2,32	9,28	284		
HCO₃⁻ (mg/L)	délelőtt	207	232	1098	915	732
	délután	171	220	1122		
lúgosság (mval/l)	délelőtt	3,4	3,8	18,0	15,0	12,0
	délután	2,8	3,6	18,4		
IC (mg/L)	délelőtt	40,7	45,6	215	180	144
	délután	33,6	43,2	221		
TOC (mg/L)	délelőtt	14,7	12,8	13,1	12,3	10,6
	délután	7,3	7,3	14,0		
TN (mg/L)	délelőtt	<0,01	<0,01	33,3	31,7	31,2
	délután	<0,01	<0,01	40,9		

9. táblázat Júliusi 16.-i délelőtti és délutáni mintákra mért paraméterértékek